



Gabriella Costa Caldeira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Alumina Recoberta por Carbono como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Victor Teixeira da Silva, UFRJ

Coorientadores: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor José Paulo Mota

Arguentes: Professor Doutor José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro

Vogais: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro
da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro, 2014

Gabriella Costa Caldeira

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Alumina Recoberta por Carbono como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Victor Teixeira da Silva, UFRJ

Coorientadores: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca,
FCT-UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor José Paulo Mota

Arguentes: Professor Doutor José Eduardo dos Santos Félix
Castanheiro

Vogais: Professora Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro
da Fonseca

Outubro, 2014

Alumina Recoberta por Carbono como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização

Copyright © Gabriella Costa Caldeira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais biológicos Fernanda e Ângelo...

*Quando eu vim para esse mundo,
Eu não atinava em nada
Hoje eu sou Gabriela
Gabriela, iê... Meus camarada!*

Dorival Caymmi

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao meu orientador do Brasil, Victor Teixeira, por me ter dado a oportunidade de integrar a sua equipa de investigação e pela sua orientação fundamental durante todo o meu trabalho, estando ele no Brasil ou no estrangeiro e independentemente do fuso horário esteve sempre disponível.

Agradeço também à minha orientadora de Portugal, Isabel Fonseca, por todos os conhecimentos que me transmitiu, por ter sido quem me introduziu a área de catálise e que consequentemente me influenciou na escolha do tema de pesquisa, e por ter sido quem me indicou ao professor Victor.

A toda a minha família de Portugal e do Brasil mas em especial às minhas irmãs Fabiana e Cláudia e ao meu irmão Rui, vocês são a minha inspiração, à minha mãe Manuela, ao meu pai Carlos, por tudo o que fizeram por mim, ao meu sobrinho Miguel, à minha avó Celeste, por ter sempre uma história e uma palavra amiga, e à minha madrinha Titi Sónia.

Ao meu amigo Pedro por ter sido um grande companheiro nesta aventura que iniciámos juntos na mesma cidade e na mesma área de investigação, à Maria e ao Patrick por terem sido elementos fundamentais na minha estadia, por todo o apoio que me deram, e ao Daniel por me fazer sempre rir, eles foram mais que amigos, foram a família que tive no Rio de Janeiro. Esta experiência não seria o mesmo sem vocês.

A todas as pessoas que me ajudaram de alguma forma nesta minha aventura, em especial a Albertina, o Luís e o Rodrigo do Rio de Janeiro, a Cátia minha amiga e também FCTense em São Paulo, a Janilda e o Felipe, em Brasília, a Alexandra em Portugal, e a todos os não referi.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, à COPPE e a todos os funcionários, investigadores e alunos do Núcleo de Catálise pelo companheirismo, entreaajuda e amizade, em especial à Dora e ao Macarrão que foram incansáveis de uma ajuda fundamental durante a fase experimental. À Rayssa pela ajuda e troca de experiências, você foi muito importante. Ana Paola, Vinicius, Rodrigo, Leon, Leandro, Carlos, Priscila N., Priscila M., Victor, Christian... Obrigada pela vossa amizade. Irão ser recordados com muito carinho. Agradeço também aos funcionários do I2000, principalmente ao Rodrigo Bonfim.

Aos meus amigos de Portugal que mesmo estando longe nunca foram esquecidos, obrigada pelas notícias e pelas conversas pois cada vez que falava convosco sentia-me em casa e claro por todo o apoio que me deram nos últimos anos, vocês são uma extensão da minha família, Loira, Ana Pinhão, Andreia, Mafalda, Nádia, Cristy, Diogo, Tiago, Tavares e Farto.

À Cris e à Rita por terem sido grandes amigas durante todo o curso durante muitas horas de estudo e algumas de festa. Mesmo estando todas no Barreiro, ou uma no Brasil outra na Colômbia e outra no Dubai nunca deixaram de estar presentes. Aos meus amigos de mestrado Nádia, Tatiana e Pêcego pelas horas de trabalho, estudo e troca de ideias que tivemos e a todos os amigos que fiz na FCT e que de alguma forma me marcaram durante o curso. Não posso deixar de referir o grupo Barreiro-FCT, vocês sabem quem são, sem vocês a experiência FCTense teria sido muito diferente.

Por último à cidade do Rio de Janeiro por ser realmente maravilhosa e por me ter inspirado em tantos momentos, ficará para sempre no meu coração.

Muito obrigada!

Resumo

O presente trabalho consistiu no estudo do uso do etilenoglicol como fonte de carbono visando o recobrimento de uma alumina comercial, produzindo uma alumina recoberta por carbono (ARC). Os materiais preparados foram utilizados como suporte de molibdênio e usados na reação modelo de HDS do tiofeno.

De modo a avaliar a influência da fonte de carbono na atividade e seletividade dos catalisadores preparados, foi estudada a variação da temperatura de carbonização e a variação do número de monocamadas teóricas de carbono impregnadas na superfície da γ -alumina. Os diferentes suportes e catalisadores sintetizados foram caracterizados por análise da cor, difração de raios X (DRX), fisissorção de N_2 , espectroscopia Raman, espectroscopia de refletância difusa na região do IV com transformada de Fourier (DRIFTS), Dessorção a temperatura programada (TP_{He}) e avaliação catalítica.

Os resultados mostraram que com uma monocamada teórica, e para temperaturas inferiores a 700 °C, a carbonização da fonte de carbono foi incompleta e que apenas para a temperatura de 700 °C se originou carbono amorfo. Porém, verificou-se ainda que uma monocamada teórica de carbono não foi suficiente para recobrir a superfície da alumina, o que originou a necessidade de estudar a variação do número de monocamadas teóricas. A variação do número de monocamadas teóricas de carbono permitiu concluir que com um número inferior a 3 monocamadas teóricas não se verificou qualquer alteração nas propriedades da alumina. A impregnação de 3, 4, ou 5 monocamadas teóricas foi suficiente apenas para diminuir a área específica, porém não foi possível recobrir totalmente a superfície do suporte. Estes resultados indicam que o motivo pelo qual não foi possível recobrir a superfície do suporte se deve provavelmente à natureza da fonte de carbono utilizado, o etilenoglicol.

Palavras-chave: ARC, etilenoglicol, recobrimento, monocamadas teóricas, carbonização, HDS, tiofeno

Abstract

The present dissertation consists in the study of ethylene glycol as a carbon source to the catalyst support carbon-covered aluminas (CCR). The CCR's prepared, were used in a typical HDS thiophene reaction in MoS₂ based catalysts.

To evaluate the carbon influence in the catalyst activity and selectivity, the carbonization temperature as well as the number of carbon layers impregnated in γ -alumina surface were studied. The supports prepared were characterized by different techniques as color analysis, X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, Raman spectroscopy, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), programmed temperature decomposition (TPD) and catalytic analysis.

As shown in the results, for a temperature under 700 °C the carbonization process is incomplete, only for temperatures of 700 °C was amorphous carbon generated. However, it was found that just one layer of carbon material is not enough to cover the total surface of the alumina. This situation created the need to study the variation of the number of carbon layers. The variation of carbon layers results show that 3 or fewer layers don't change alumina properties. The impregnation of 3, 4, or 5 theoretical layers, was enough only to decrease the surface area of alumina, however, the surface of the support wasn't completely covered by the carbon. These results show that the reason the surface of the support couldn't be completely coated is probably due to the nature of the carbon source, the ethylene glycol.

Keywords: CCR, ethyleneglycol, coating, carbonization, HDS, thiophene, theoretical layers

Nomenclatura

Al_2O_3 – Alumina ou Óxido de alumínio

S – Enxofre

N – Azoto

Ni – Níquel

V – Vanádio

Fe - Ferro

Mo – Molibdénio

W – Tungsténio

Co – Cobalto

K - Potássio

H_2 – Hidrogénio

O_2 - Oxigénio

He – Hélio

CH_4 – Metano

CO – Monóxido de carbono

CO_2 – Dióxido de carbono

SO_2 – Dióxido de enxofre

SO_3 – Trióxido de enxofre

H_2SO_3 – Ácido sulfuroso

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico

H_2S – Sulfureto de hidrogénio

H₂O - Água

ARC- Alumina recoberta por carbono

EG – Etilenoglicol

γ-alumina – Gama alumina

ppm – Partes por milhão

CARB - California Air Resources Board

EPA - Environmental Protection Agency

UE – União Europeia

EUA – Estados Unidos da América

FCC – Fluid catalytic cracking

HDT – Hidrotratamento

HDS – Hidrodessulfurização

HDN – Hidrodesnitrogenação

HDO – Hidrodesoxigenação

HDM – Hidrodesmetalização

BT – Benzotiofenos

DBT – Dibenzotiofenos

DRX – Difração de raios x

XPS – Espetrometria fotoeletrônica de raios x

ATC – Análise termogravimétrica

FTIR – Espetrometria no infravermelho com transformada de fourier

R_c – Raio do átomo de carbono

ASAP – Accelerated surface area and porosity

B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller

B.J.H. – Barret, Joyner e Halenda

DRIFTS – Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de fourier

MFM – Medidor de fluxo mássico

FID - Flame ionization detector

E_a – Energia de ativação

R – Constante dos gases perfeitos

T – Temperatura

K₀ – Constante de Arrhenius

Conteúdo

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Nomenclatura.....	vii
1. Introdução	3
1.1 Petróleo	5
1.2 Enxofre	8
1.2.1 Legislação.....	8
1.3 Hidrotratamento (HDT)	10
1.4 Hidrodessulfuração (HDS)	13
1.4.1 Catalisadores de HDS.....	17
1.5 Suportes para HDS	18
1.5.1 Suporte tradicional: alumina.....	19
1.5.2 Carbono.....	20
1.6 Alumina Recoberta com Carbono (ARC).....	22
2 Materiais e métodos	29
2.1 Materiais.....	29
2.2 Metodologia experimental	29
2.2.1 Preparação da alumina recoberta com carbono (ARC)	29
2.2.2 Preparação dos precursores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{ARC-XEG-T}$	33
2.3 Caracterização do catalisador	35

2.3.1	Fisissorção de Azoto (B.E.T.)	35
2.3.2	Difração de raios X (DRX).....	35
2.3.3	Espetroscopia Raman.....	35
2.3.4	Espetroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO ₂)	36
2.3.5	Dessorção a temperatura programa (DTP _{He})	37
2.3.6	Avaliação catalítica	38
2.3.6.1	Unidade experimental e procedimento.....	38
2.3.6.2	Cromatografia gasosa e tratamento de dados	39
3	Resultados e Discussão	45
3.1	Incorporação de etilenoglicol à γ -alumina	45
3.1.1	Influência da temperatura de carbonização	45
3.1.1.1	Análise de cor	45
3.1.1.2	Análise de DRX, Raman, fisissorção de N ₂ e DRIFTS	46
3.1.2	Influência do número de monocamadas.....	49
3.1.2.1	DRX	50
3.1.2.2	Espetroscopia Raman	51
3.1.2.3	Fisissorção de N ₂	52
3.1.2.4	Espetroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO ₂).....	54
3.1.2.5	Dessorção a temperatura programda (DTP _{He})	58
3.2	Caracterização das amostras contendo molibdénio	63
3.2.1	Difração de raios X (DRX).....	63
3.3	Avaliação catalítica.....	64
4	Conclusão e Sugestões.....	71
5	Bibliografia	75
6	Anexos.....	81
6.1	Anexo 1.....	81
6.2	Anexo 2.....	82
6.2.1Cálculo teórico do volume de etilenoglicol necessário para a formação de uma monocamada de carbono.....	82
6.3	Anexo 3.....	83
6.3.1	Cálculo teórico da quantidade de molibdénio necessária para impregnar em cada amostra.....	83
6.4	Anexo 4.....	84

6.4.1 Isotérmicas de adsorção/dessorção	84
6.5 Anexo 5.....	86
6.5.1 Mo/Al ₂ O ₃	86
6.5.2 Mo/ARC-1EG-700.....	86
6.5.3 Mo/ARC-2EG-700.....	87
6.5.4 Mo/ARC-3EG-700.....	87
6.5.5 Mo/ARC-4EG-700.....	88
6.5.6 Mo/ARC-5EG-700.....	88

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição elementar do petróleo (Gurgel, 2014).....	6
Tabela 2- Frações típicas do petróleo (Adaptado Gurgel, 2014).....	7
Tabela 3- Limites de teor de enxofre aplicáveis aos motores a diesel na estrada, a menos que haja especificação em contrário (Eveland, 2013).	9
Tabela 4- Compostos principais que contêm heteroátomos e aromáticos encontrados nas frações de petróleo (Topsøe et al., 1996).....	12
Tabela 5- Compostos sulfurados comuns e mecanismos de hidrotratamento (Babich and Moulijn, 2003).....	13
Tabela 6- Sistema cristalino da α -alumina e das aluminas de transição (Wefers and Misra, 1987).	19
Tabela 7- Alguns artigos científicos publicados relativas às ARC	25
Tabela 8- Dados utilizados para o cálculo da quantidade de EG necessária para 1MC.....	30
Tabela 9- Bandas de IR observadas e identificação das espécies quimissorvidas de CO ₂ em γ -alumina.....	37
Tabela 10- Fatores de resposta dos compostos (adaptado Dietz, 1967).....	41
Tabela 11- Resultados das análises B.E.T. às amostras ARC-1EG-T (T=400, 500, 600) e γ -alumina	48
Tabela 12- Tabela de resultados das análises B.E.T. às amostras ARC-XEG-700 (X=1, 2, 3, 4 e 5) e γ -alumina	52
Tabela 13- Atividade dos catalisadores preparados Mo/ARC-XEG-700 e Mo/ γ -alumina	64
Tabela 14- Energia de ativação dos catalisadores preparados Mo/ARC-XEG-700 e Mo/ γ -alumina	65
Tabela 15 Legislação Brasileira relativa aos níveis máximos de enxofre no óleo diesel.....	81

Lista de Figuras

Figura 1- Etapas envolvidas na formação de petróleo.....	5
Figura 2 Equação ilustrativa da transformação do dióxido de enxofre em ácido sulfúrico na presença de O ₂	8
Figura 3- Análise da reatividade de compostos sulfurados no processo de HDS em função do tamanho da molécula (adaptado de Song, 2003)	15
Figura 4- Fluxograma simplificado do processo de HDS.	16
Figura 5- Estrutura de grafeno com exemplo de grupos funcionais oxigenados.....	21
Figura 6- Esquema da preparação da ARC, X=1,2,3,4 e 5 monocamadas; T=400,500, 600 e 700 °C	31
Figura 7- Esquema elucidativo das amostras preparadas.....	31
Figura 8- Representação esquemática da unidade de carbonização (Feitosa, 2011; Sousa, 2009)	32
Figura 9- Programação típica da temperatura empregada durante a síntese das ARC's	33
Figura 10- Esquema ilustrativo da preparação dos catalisadores de Mo suportados (adaptado Alvarenga, 2013)	34
Figura 11- Esquema elucidativo da ARC com molibdénio.....	34
Figura 12- Representação esquemática da unidade multipropósito (Feitosa, 2011)	37
Figura 13- Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica (Alvarenga, 2013)	38
Figura 14- Procedimento de reacção.	39
Figura 15- Perfil cromatográfico típico dos principais produtos de reacção	41
Figura 16 Análise de cor das amostras da “Família 1” após carbonização	45
Figura 17- Difractogramas de raios X da família 1, amostras γ -Alumina, ARC-1EG-T (T=400, 500, 600 e 700).....	46
Figura 18- Espetros Raman das amostras ARC-1EG-T e γ -Alumina.....	47
Figura 19- Esquema do possível rearranjo do carbono na superfície da alumina	47
Figura 20- Gráfico representativo da análise de DRIFTS à amostra ARC-1EG-700	49
Figura 21- Difractogramas de raios X da “Família 2” e γ -alumina.	50
Figura 22 Espetro Raman das amostras da “Família 2”, γ -alumina e Etilenoglicol	51
Figura 23- Isotérmicas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras de γ -alumina e ARC-1EG-700	53
Figura 24- Gráfico representativo da análise DRIFTS às amostras ARC-5EG-700, ARC-4EG-700, ARC-3EG-700, ARC-2EG-700, ARC-1EG-700, ARC-1EG-400 e γ -alumina	54
Figura 25 Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-3EG-700, com as bandas e respectivos grupos funcionais identificados.	55
Figura 26- Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-4EG-700, com as bandas e respectivos grupos funcionais identificados.	56
Figura 27- Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-5EG-700, com as bandas e respectivos grupos funcionais identificados.	57
Figura 28- Evolução da formação de CO ₂ a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado Figueiredo and Pereira, 2010)	58
Figura 29- Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado Figueiredo and Pereira, 2010).	59

Figura 30- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO ₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-1EG-700 sob fluxo de He.....	60
Figura 31- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO ₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-2EG-700 sob fluxo de He.....	60
Figura 32- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO ₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-3EG-700 sob fluxo de He.....	61
Figura 33 Perfil de formação de CO (linha preta) e CO ₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-4EG-700 sob fluxo de He.....	61
Figura 34 Perfil de formação de CO (linha preta) e CO ₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-5EG-700 sob fluxo de He.....	62
Figura 35- Difrátogramas de raios X das amostras Mo/ γ -Alumina, Mo/ARC-XEG-700 (X=1,2,3,4,5).	63
Figura 36- Taxa de reação dos catalisadores preparados tendo em conta o erro da taxa de reação do catalisador de alumina	66
Figura 37- Impregnação de uma gota de água na superfície de uma ARC	67
Figura 38- Interação de uma gota de líquido com uma superfície sólida: (a) molha parcialmente a superfície ($0^\circ < \theta < 180^\circ$), (b) molha totalmente a superfície ($\theta \approx 0^\circ$) e (c) não molha a superfície ($\theta = 180^\circ$)(Ralls et al., 1976).....	68
Figura 39 Isotérmica de adsorção de N ₂ da amostra de γ alumina.....	84
Figura 40- Isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra ARC-1EG-700.....	84
Figura 41- Isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra ARC-3EG-700.....	84
Figura 42 Isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra ARC-2EG-700	84
Figura 43- Isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra ARC-4EG-700.....	85
Figura 44- Isotérmica de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra ARC-5EG-700.....	85
Figura 45- Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ γ -alumina	86
Figura 46 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-1EG-700.....	86
Figura 47 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-2EG-700.....	87
Figura 48 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ ARC-3EG-700.....	87
Figura 49 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-4EG-700.....	88
Figura 50 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-5EG-700.....	88



Introdução

1.Introdução

Ao longo dos tempos o homem desenvolveu diversas formas de utilização da energia. Começou pela energia do trabalho manual, passando pela descoberta do fogo, queima de diversos combustíveis fósseis, evoluindo posteriormente para a utilização de fontes de energia renováveis.

O mundo teve um grande e rápido desenvolvimento a partir da revolução industrial, (Inglaterra séc. XVIII-XIX). Esse desenvolvimento influenciou todos os aspetos da vida quotidiana e principalmente a indústria da época, cuja evolução levou a feitos como a invenção do motor de combustão interna, que ocorreu na segunda parte da revolução industrial.

O emprego do motor de combustão interna na indústria, impulsionou-a de tal forma que estimulou o desenvolvimento mundial, o que levou ao aumento da utilização do petróleo como combustível e, conseqüentemente à sua exploração, em larga escala.

Estes acontecimentos ditaram o petróleo como um bem fundamental para a sociedade, devido à forma como esta se encontra organizada, não só pelo seu teor energético, mas também pela importância dos seus derivados obtidos a partir de processos de refinação que originam matéria-prima para inúmeras indústrias essenciais à subsistência da população mundial.

O valor de mercado do petróleo bruto por si só é muito baixo em comparação com as suas frações de destilado. O seu valor comercial, apesar de negociável, é cerca de 70% inferior ao valor dos produtos obtidos após o processo de refinação. Dentro deste contexto é correto dizer que a etapa de refinação é o coração da indústria do petróleo, pois origina produtos de elevado valor acrescentado (Correia, 2011; Mariano, 2001).

Do ponto de vista ambiental, as refinarias e os seus produtos são uma grande fonte de poluição, devido aos gases libertados pela indústria ou pela queima de combustível pelos automóveis.

A remoção de enxofre (S), azoto (N) e de metais tais como o níquel (Ni) e o vanádio (V), é feita após a etapa de destilação e tem como objetivo evitar a desativação de catalisadores. Em processos a jusante os compostos azotados não causam nenhum dano ambiental, mas a sua presença em combustíveis, leva à formação de gomas. Já os compostos sulfurados são venenos para diversos catalisadores empregados nas

refinarias, aumentam a corrosividade dos derivados, são tóxicos e poluem a atmosfera. Para além de todas as vantagens do processo de hidrotratamento (HDT), o aumento da severidade das leis de controlo ambiental deu uma nova importância a estes processos.

A eliminação dos contaminantes do petróleo, que ocorre através de reações de hidrogenação na presença de catalisadores, a remoção de enxofre (hidrodessulfurização) é imprescindível, porque para além de proteger os catalisadores dos processos de refinação, também diminui os danos ambientais e garante a estabilidade química dos produtos acabados.

De acordo com a literatura, a alumina é o suporte mais empregado em catalisadores de hidrodessulfurização devido ao facto de apresentar propriedades físicas e texturais favoráveis, tais como, alta área específica, estabilidade térmica e boa resistência mecânica (Alvarenga, 2013). A alumina apresenta porém, algumas desvantagens como acidez e forte interação com metais (Lin et al., 2005).

Por outro lado, sabe-se que quando o carbono é utilizado como suporte de catalisadores de HDT, conduz a materiais mais ativos do que os tradicionalmente suportados em alumina (Topsøe and Clausen, 1986). Isto ocorre pois o carbono apresenta interações de força moderada com as fases ativas, o que conduz a um maior grau de sulfuração dessas fases. Além disso, o carbono apresenta boa condutividade térmica, baixa tendência à formação de coque, resistência ao envenenamento por azoto e possui ainda uma variedade de grupos funcionais superficiais que possibilitam e maximizam o seu uso como suporte de catalisadores para variadas aplicações (Boorman et al., 1990; Zheng et al., 2008). Contudo, apesar dessas vantagens, o carbono apresenta baixa resistência mecânica o que inviabiliza seu uso a nível industrial (Lin et al., 2005). Porém, quando depositado sobre superfícies de alumina conduz a um novo tipo de material conhecido como alumina recoberta por carbono (ARC) que apresenta propriedades conjugadas da alumina (resistência mecânica) e do carvão (baixa interação entre as fases ativas e o suporte), tornando-a um suporte ideal para as reações de HDS.

O objetivo desta dissertação foi o de avaliar a possibilidade da utilização de etilenoglicol, como fonte de carbono na síntese de ARC. Para isso fez-se a síntese e caracterização de diferentes amostras de ARC, variando a temperatura de carbonização e o teor de carbono depositado sobre a γ -alumina. De seguida, procedeu-se à preparação, caracterização e avaliação do desempenho de catalisadores MoS_2/ARC na reação de HDS do tiofeno, com posterior comparação da atividade e seletividade com os catalisadores MoS_2/γ -alumina estudados por (Alvarenga, 2013) que também preparou catalisadores de MoS_2/ARC mas que por sua vez utilizou sacarose como fonte de carbono.

1.1 Petróleo

O petróleo ou óleo cru é uma mistura líquida complexa constituída por um vasto número de hidrocarbonetos, que consistem principalmente em carbono e hidrogénio em proporções diferentes. O petróleo foi formado na natureza a partir da decomposição de matéria orgânica (Figura 1), em processos que levam milhões de anos a ocorrer. Além disso, estão presentes também pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre, oxigénio, azoto e metais, como vanádio, níquel, ferro e cobre. A razão de hidrogénio/carbono afeta as propriedades físicas do petróleo e, à medida que essa razão diminui, a massa específica e o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos aumenta. Além disso, quanto maior for a razão hidrogénio/carbono da matéria-prima, maior será o seu valor para uma refinaria, pois menor será o custo de processamento (Fahim et al., 2011).



Figura 1- Etapas envolvidas na formação de petróleo

A composição exata de cada petróleo e as suas propriedades físico-químicas dependem da localização geográfica de cada reservatório (Fahim et al., 2011).

A seguinte tabela mostra que os teores de carbono e hidrogénio variam dentro de estreitos limites, e por essa razão, este não pode ser classificado com base no teor de carbono. Apesar das suas baixas concentrações, impurezas como o enxofre, azoto, oxigénio e metais são indesejáveis, porque causam problemas no processamento da matéria-prima bruta e porque afetam a qualidade dos produtos produzidos.

Tabela 1- Composição elementar do petróleo (Gurgel, 2014)

Elemento	Percentagem em Peso (%)
Carbono	83,9 a 86,8
Hidrogénio	11,4 a 14,0
Enxofre	0,06 a 9,00
Azoto	0,11 a 1,70
Oxigénio	<0,50
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	>0,3

A separação do petróleo em componentes puros é praticamente impossível, sendo normalmente feita por uma operação de destilação em frações de acordo com o intervalo de temperaturas de ebulição dos compostos desejados.

Após ser extraído e antes do processo de destilação, o petróleo passa por um processo de dessalinação e aquecimento de modo a remover os sais presentes na sua composição (cloretos de magnésio, cálcio e sódio). Posteriormente passa por um processo de destilação atmosférica, onde é separado em diferentes frações. As frações mais leves saem primeiro, de acordo com a sua temperatura de ebulição, passando por diferentes processos de tratamento, enquanto o resíduo (fração mais pesada) é encaminhada para um novo processo de destilação, desta vez a vácuo, de modo a ser separado também em diferentes frações e sofrendo posteriormente tratamento.

A Tabela 2 mostra as frações possíveis de separar com os respectivos derivados obtidos por destilação atmosférica do petróleo bruto.

Tabela 2- Frações típicas do petróleo (Adaptado Gurgel, 2014)

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Estado da matéria	Destino	Aplicações
Metano, Etano, Propano, Butano	< 33	C1 – C4	Gasoso	Processamento de gás	Gás combustível (uso doméstico e industrial)
Gasolina	33 – 105	C5 – C10	Líquido	Composição da gasolina automóvel	Solvente e combustível de automóveis
Nafta	105 – 158	C5 – C10	Líquido	<i>Reforming</i> catalítico	
Querosene	158 - 233	C11 – C12	Líquido	Hidrotratamento	Iluminação, combustíveis de aviões a jato
Gasóleo leve	233 – 343	C13 – C17	Líquido	Composição do combustível destilado	Diesel, fornos
Gasóleo Pesado	343 -427	C18 – C25	Sólido	Craquamento catalítico	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Resíduo Atmosférico	>427	C25 – C38	Sólido	<i>Flashing</i>	Óleos lubrificantes, asfalto, impermeabilizantes

Como a composição exata de cada petróleo varia com a localização geográfica de cada reservatório, então, o petróleo bruto é classificado de acordo com a: a viscosidade, o teor em hidrocarbonetos (que determina se este é leve ou pesado) e o teor em enxofre. Estas características determinam o preço do petróleo, o que influencia a escolha das matérias-primas pelas refinarias. (Correia 2011)

1.2 Enxofre

O enxofre é o terceiro componente mais abundante no petróleo, como se pode ver na Tabela 1. Os compostos sulfurados são indesejáveis pois são os responsáveis pela contaminação de catalisadores, pela corrosividade dos derivados, determinam a cor e o cheiro dos produtos finais, são tóxicos e poluem altamente a atmosfera.

O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás altamente tóxico, produzido naturalmente devido a atividade vulcânica e por processos industriais ou emitido na queima de combustível. É considerado um poluente primário pois é libertado diretamente na atmosfera. Quando em contacto com a água e outros componentes químicos da troposfera dá origem a diferentes componentes secundários extremamente perigosos e nocivos para o meio ambiente, como por exemplo, o ácido sulfuroso (H_2SO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que causam chuvas ácidas, mudam a acidez do solo e provocam problemas pulmonares (Figura 2).



Figura 2 Equação ilustrativa da transformação do dióxido de enxofre em ácido sulfúrico na presença de O_2

A criação de leis que limitam a presença de enxofre nos combustíveis foi essencial para minimizar a presença destes poluentes na atmosfera, já que representam um grande risco para a saúde das populações e causam problemas ambientais.

1.2.1 Legislação

Para controlar os níveis de enxofre na atmosfera foram criados nos mais diversos países, regulamentos e diretrizes que estabelecem os limites máximos de enxofre permitidos nos combustíveis, conforme se pode observar na Tabela 3. Porém, a legislação relativa à quantidade de enxofre permitida varia de região para região. As

regiões mais desenvolvidas e industrializadas foram as primeiras a diminuir os limites permitidos por lei.

Tabela 3- Limites de teor de enxofre aplicáveis aos motores a diesel na estrada, a menos que haja especificação em contrário (Eveland, 2013).

	País	Limite máximo de enxofre (ppm)	Ano em que entrou em vigor
Ásia	China – Hong Kong	10	2012
	China Continental	350	2013 ¹
	Japão	10	2007
Europa	UE	10	2009
	UE- Fora da estrada	10	2011
	Turquia	10	2011
América do Norte	Canadá	15	2006
	EUA CARB ²	15	2006
	EUA EPA ³	15	2006-2010 ⁴
	EUA EPA ³ - Fora da estrada	15	2014 ¹
	Brasil – Regiões metropolitanas	10	2013 ¹
América do Sul	Brasil – Resto do país	30	2013 ¹

¹-Data à qual o limite referido foi proposto, ²-CARB- *CaliforniaAirResourcesBoard*, ³-EPA- *EnvironmentalProtectionAgency*, ⁴- Aplicação gradual do limite máximo

Como é possível observar na tabela anterior, o Japão e a UE foram as primeiras regiões a reduzir o limite máximo de enxofre para 10 ppm em 2007 e 2009 respetivamente, seguidos de algumas regiões dos EUA, país que definiu um limite de 15 ppm em 2006.

Regiões como o Brasil e a China diferem do resto do mundo. O Brasil apenas reduziu os limites de enxofre nas regiões metropolitanas para 10 ppm em 2013, mas continua com um limite de 30ppm para o resto do país. Já na China continental continua com um limite altíssimo de 350 ppm, proposto em 2013, com exceção da região de Hong Kong que definiu um limite máximo de 10 ppm em 2012.

É possível que a explicação para esta diferença entre regiões se deva ao facto do Brasil (Anexo 1) e da China serem países em crescimento e, por isso, necessitarem de algum tempo para se desenvolverem industrialmente, até serem aplicadas leis mais rígidas.

1.3 Hidrotratamento (HDT)

O HDT é um processo que tem por principal finalidade eliminar as impurezas que ao estarem presentes nas frações de petróleo, podem comprometer a sua qualidade final, garantindo, assim, a estabilidade química do produto acabado. Outra função do HDT é proteger os catalisadores dos processos de refinação, sensíveis a determinados contaminantes (por exemplo, azoto, para catalisadores que possuem centros ácidos; enxofre, para catalisadores de *reforming catalítico* e metais (Ni,V), para catalisadores de *fluid catalytic cracking* (FCC)). A quantidade e o tipo das impurezas presentes nas cargas a serem processadas são extremamente variadas, diferindo conforme a localização do jazigo e do tipo de petróleo que gerou as respetivas frações, como já foi referido.


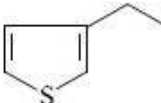
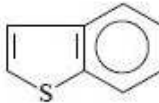
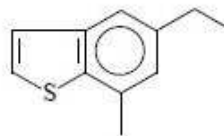
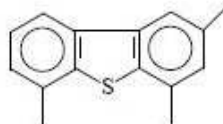
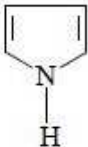
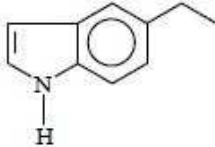
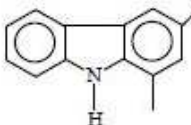

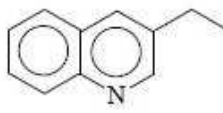
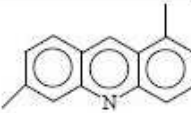
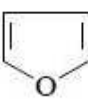
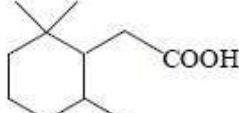
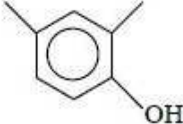

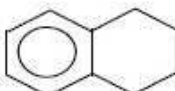
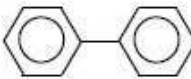
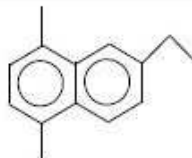

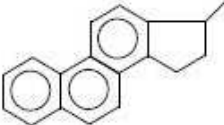
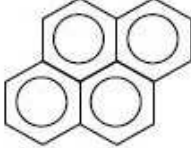
Com o aumento da temperatura de destilação de cada fração, mais impuro é o produto destilado, e a quantidade de impurezas cresce proporcionalmente, o que dificulta a sua remoção. Os processos de tratamento podem ser classificados em duas categorias: Processos Convencionais e Hidroprocessamento. Os primeiros são aplicados às frações leves, enquanto o segundo grupo é usado, principalmente, para frações médias e pesadas (Equipe Petrobras (Petrobras/Abastecimento), 2002).

De um modo geral as reações que constituem o HDT são:

- a) Hidrodessulfurização (HDS) - Tratamento de mercaptanas, sulfuretos, dissulfuretos, tiofenos e benzotiofenos;
- b) Hidrodesnitrogenação (HDN) - Tratamento de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis;
- c) Hidrodesoxigenação (HDO) - Tratamento de furanos, ácidos carboxílicos e fenóis (ocorre pouco no petróleo) para inibir reações de oxidação posteriores;
- d) Hidrodesmetalização (HDM) - Tratamento de organometálicos, que causam desativação de catalisadores;
- e) Remoção de olefinas – No tratamento de naftas;
- f) Hidrodesaromatização - Saturação de compostos aromáticos, sob condições suaves de operação;
- g) Hidrodesalogenação - Remoção de cloretos (incomum no petróleo).

Na tabela 4 apresentam-se os principais compostos que contêm heteroátomos de enxofre existentes nas frações de petróleo.

Tabela 4- Compostos principais que contêm heteroátomos e aromáticos encontrados nas frações de petróleo (Topsøe et al., 1996)

Tiois, sulfuretos e dissulfuretos	R-SH	R-S-R'	R-S-S-R'
Tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos			
			
Pirróis, indóis e carbazóis			
Piridina, quinolinas e acridinas			
Furanos, ácidos carboxílicos e fenóis			
Benzeno, tetralina e bifenilo			
Naftalenos e antracenos			
Fenantrenos e pirenos			

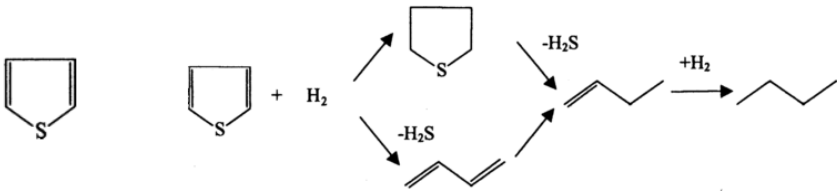
1.4 Hidrodessulfuração (HDS)

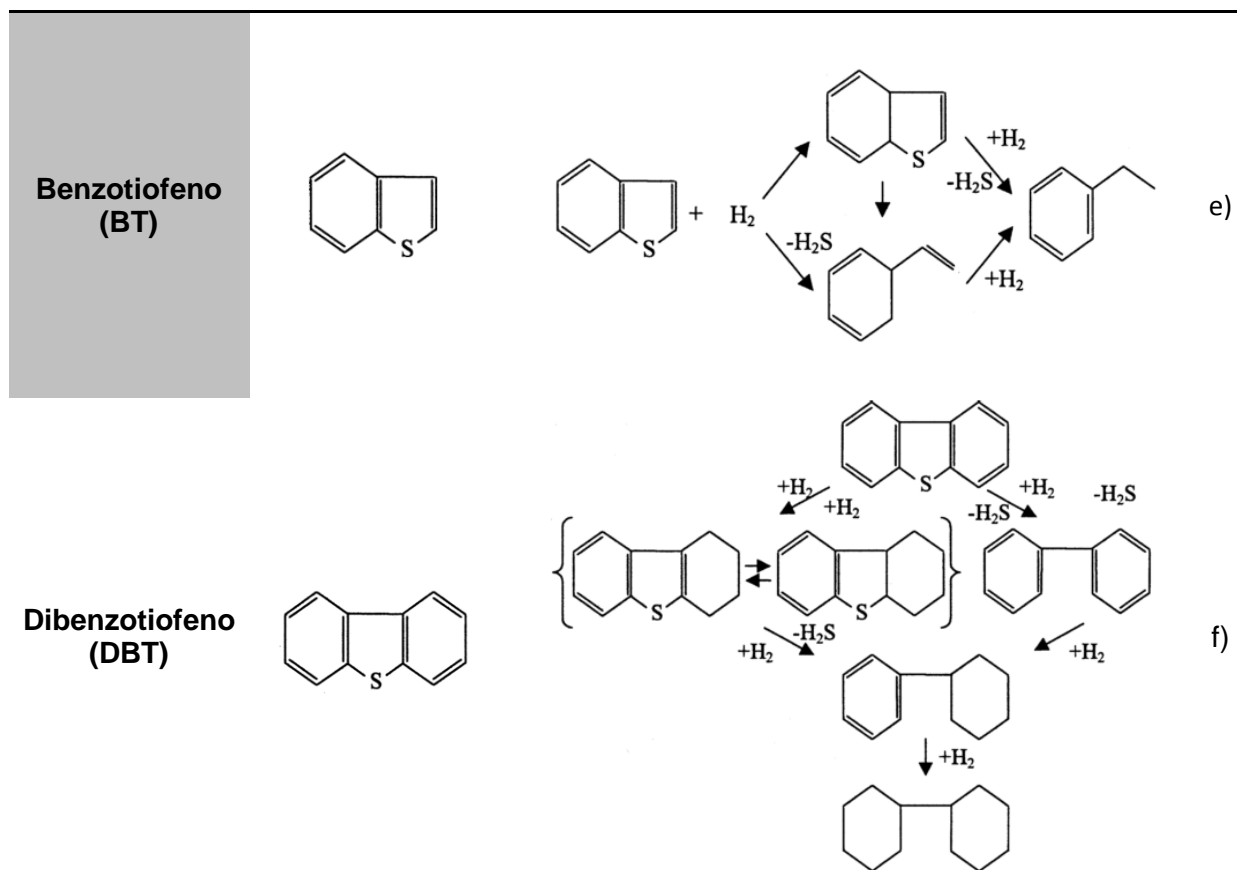
A HDS é o hidrotratamento utilizado quando se pretende remover o enxofre presente nos compostos orgânicos sulfurados, existentes nas frações de petróleo através de reações irreversíveis e exotérmicas. Este processo deve ser efetuado visando em primeiro lugar evitar a desativação e envenenamento de catalisadores, mas não só, deve atender também objetivos ambientais, melhorar a estabilidade e o odor dos produtos; evitar a corrosão de equipamentos industriais e domésticos que operam com destilados médios; diminuir o teor de compostos sulfurados das correntes de alimentação de *hydrocracking* e por último diminuir o teor de enxofre dos combustíveis automóveis, de modo a respeitar a legislação ambiental.

Os compostos sulfurados predominantes nas frações de nafta e querosene são os tióis, sulfuretos, dissulfuretos e tiofenos, enquanto nos gasóleos atmosféricos e de vácuo encontra-se predominantemente. Benzotiofenos (BT) e dibenzotiofenos (DBT)(Brasil et al., 2011).

Nas reações de HDS, por hidrogenólise os compostos sulfurados reagem com o hidrogénio, como é possível observar nas seguintes equações de a) a f) apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5- Compostos sulfurados comuns e mecanismos de hidrotratamento (Babich and Moulijn, 2003).

Composto Sulfurado	Estrutura Química	Mecanismos da reação de hidrotratamento
Tióis	$R-S-H$	$R-S-H+H_2 \rightarrow R-H+H_2S$ a)
Sulfuretos	R^1-S-R^2	$R^1-S-R^2+H_2 \rightarrow R^1-H+R^2-H+H_2S$ b)
Dissulfuretos	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2+H_2 \rightarrow R^1-H+R^2-H+H_2S$ c)
Tiofeno		d)



Das equações anteriores, as três últimas apresentam dois mecanismos possíveis para a reação de HDS. Num mecanismo dá-se a remoção direta do átomo de enxofre (hidrogenólise) enquanto no outro dá-se a hidrogenação do anel aromático, antes do enxofre ser removido. Os mecanismos ocorrem em paralelo, utilizando apenas diferentes centros ativos na superfície do catalisador, e o mecanismo preferencial, ou com ocorrência predominante, depende das condições de reação, do catalisador e da natureza dos compostos sulfurados (Babich and Moulijn, 2003).

De acordo com diversos autores (Knudsen et al., 1999; Song and Ma, 2003) verifica-se que a reatividade das moléculas é diretamente influenciada pelo seu tamanho e estrutura, conforme ilustrado na Figura 3.

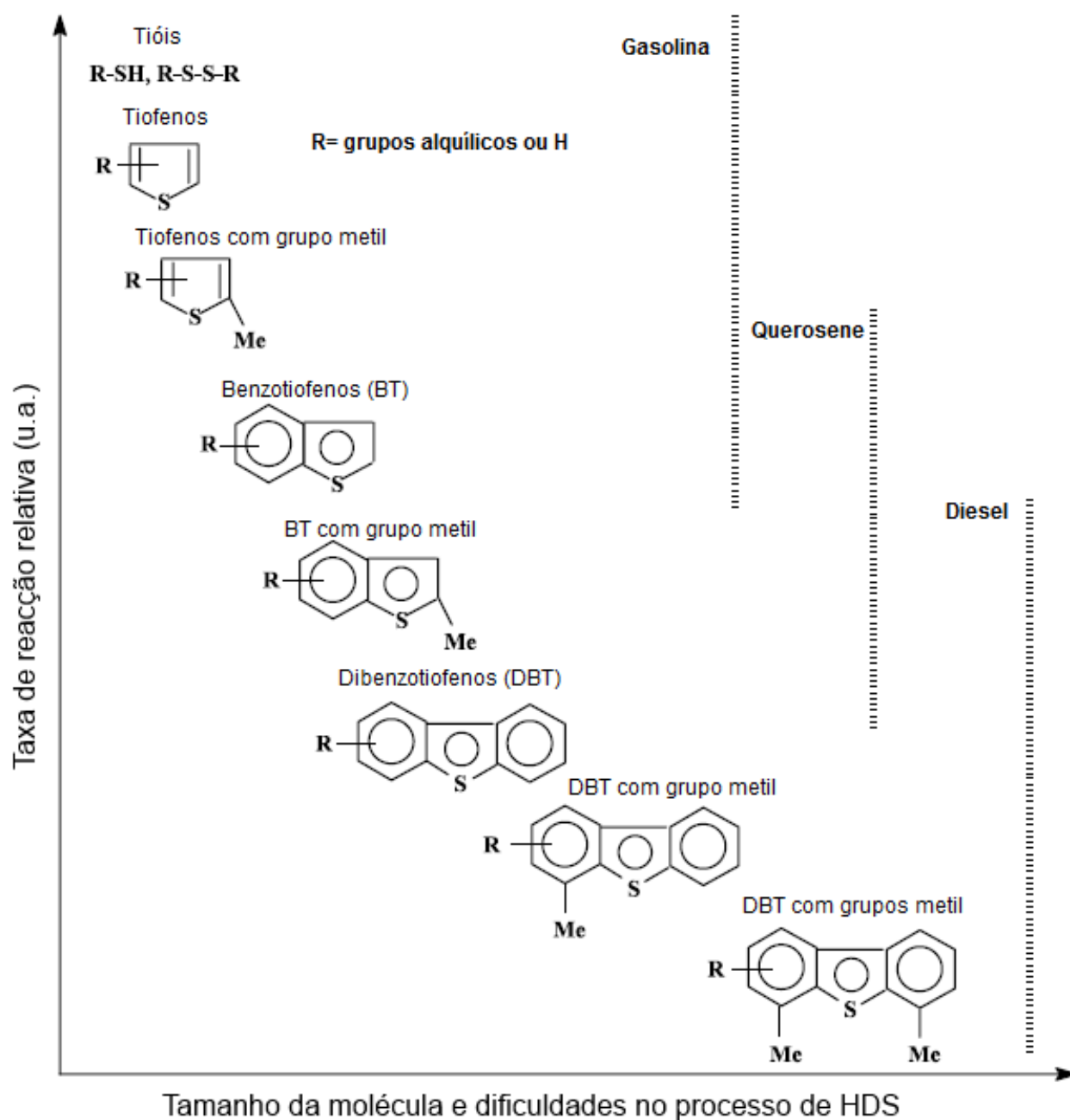


Figura 3- Análise da reatividade de compostos sulfurados no processo de HDS em função do tamanho da molécula (adaptado de Song, 2003)

É possível observar que as maiores moléculas, ou seja, as que possuem maior número de grupos substituintes ligados aos seus anéis aromáticos, são as que possuem uma menor velocidade da reação relativa. Posto isto, verifica-se que o tiofeno é o composto cíclico com a taxa de reação relativa mais elevada. É ainda o composto mais utilizado em estudos laboratoriais, já que é possível tirar-se conclusões satisfatórias quanto à dispersão, influência do suporte sobre o desempenho catalítico e interação óxido-suporte.

O processo de HDS é iniciado com a adição de hidrogénio à corrente de alimentação previamente aquecida, que é então enviada para o reator de leito fixo, onde o enxofre contido nos hidrocarbonetos é convertido em H_2S através das reações apresentadas na Tabela 5. O efluente do reator é enviado para o separador gás/líquido de alta pressão, e o gás rico em H_2 , proveniente do separador pode ser reintroduzido na corrente de alimentação do processo (*make-up de hidrogénio*). A corrente rica em H_2S , é enviada para a secção de tratamento, onde o produto dessulfurizado é removido pela corrente da base do stripping, a corrente de produtos leves pode ser reaproveitada como combustível para as caldeiras da refinaria (Jorge, 2012). A Figura 4 apresenta um fluxograma simplificado do processo de HDS.

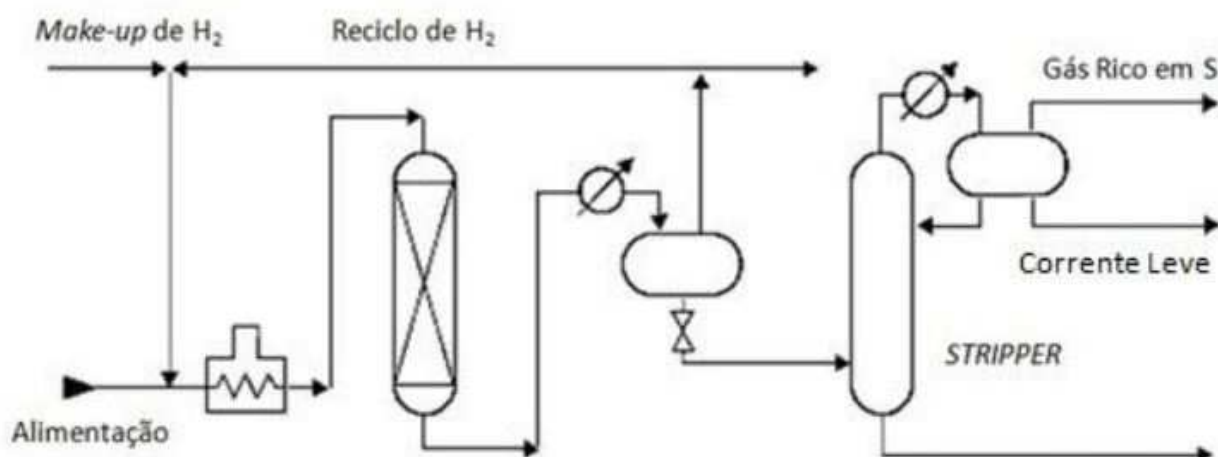


Figura 4- Fluxograma simplificado do processo de HDS.

1.4.1 Catalisadores de HDS

Para as reações de HDS os catalisadores comuns para o processo são constituídos por um suporte, que habitualmente é alumina (Al_2O_3), por um óxido metálico que é depositado no suporte, como o molibdénio (Mo) ou o tungsténio (W), e/ou por um óxido de um metal promotor, que pode ser de cobalto (Co) ou níquel (Ni).

As fases ativas podem ser depositadas no suporte puros, ou em pares. A relação entre a sua atividade em reações de hidrodesulfurização é a seguinte (Brunet et al., 2005):

Mo>W>Ni>Co , catalisadores monometálicos;

CoMo>NiMo>CoW, catalisadores bimetálicos

A atividade dos catalisadores usados em processos de HDS depende, essencialmente da natureza, da concentração e acessibilidade dos centros ativos; além disso, depende também das condições reacionais, das condições de sulfuração, temperatura, pressão parcial do H_2 e H_2S , da natureza e concentração dos compostos de enxofre presentes na carga, e da configuração do reator (Babich and Moulijn, 2003).

Com o passar do tempo e devido ao seu uso, podem ocorrer transformações no catalisador como a deposição de coque na superfície dos catalisadores, acumulação de impurezas, envenenamento por metais e não-metais e sinterização da fase ativa levando à perda de atividade conduzindo à sua desativação. É importante que um catalisador seja capaz de suportar sucessivas regenerações, com o objetivo de remover o coque acumulado (Brasil et al., 2011).

Qualquer catalisador de HDT deve ter uma distribuição de tamanho de poros adequada para a corrente de alimentação a ser tratada. Os catalisadores dos processos de HDS têm normalmente uma área específica entre 150 e 250 m^2g^{-1} e uma distribuição de tamanho de poros restrita, onde 75% do volume total de poros é relativa aos poros com diâmetros de 13 nm. O volume de poros é normalmente inferior a 0,7 cm^3g^{-1} de modo a ter atividade suficiente por volume de reator.

As cargas mais pesadas, por exemplo, requerem poros com maior diâmetro, de forma a aumentar o acesso de moléculas grandes ao interior das partículas do

catalisador. Além disso, um maior volume de poros aumenta a capacidade para a deposição de metais.

O catalisador deve ter propriedades mecânicas tais como resistência ao esmagamento e ao atrito. Tais propriedades são necessárias para prevenir o colapso de grandes leitos catalíticos em reatores comerciais sobre o seu próprio peso, evitando a formação de pequenas partículas que conduzem a um aumento da perda de carga ao longo do leito catalítico. As propriedades mecânicas referidas asseguram que os catalisadores utilizados possam ser reutilizados e regenerados sucessivamente (Eijsbouts, 2009; Thomas and Thomas, 1997).

1.5 Suportes para HDS

Para um melhor entendimento do papel do suporte em catalisadores de HDS, foram referidos na literatura diversos estudos com o intuito de melhor se compreender a influência das propriedades do suporte sobre o desempenho global do catalisador (Flego et al., 2001; Jirátová and Kraus, 1986; Okamoto et al., 2003; Rinaldi et al., 2009)

Para que haja uma boa dispersão da fase ativa, a escolha de um suporte adequado é fundamental e, para isso, é necessário ter em consideração as seguintes características (Moss, 1976; Satterfield, 1980):

- Combinação ótima entre a área específica e a porosidade;
- Apresentar propriedades mecânicas desejáveis;
- Ser estável nas condições de reação e regeneração;
- Ser economicamente viável.

O aumento da resistência ao envenenamento e a dispersão do componente ativo, são características do catalisador que dependem do suporte e que conduzem ao aumento do número de centros metálicos na superfície à estabilização dos cristais metálicos formados. O suporte contribui também na dissipação do calor gerado durante a reação (Sousa, 2003).

Especificamente nas reações de HDS, os catalisadores com elevada área superficial e moderado volume de poros são os mais ativos, devido à elevada dispersão da fase ativa nos poros do catalisador. Porém, os catalisadores com área específica baixa e

baixo volume de poros, apesar de serem mais resistentes à desativação, são menos ativos. Verifica-se assim que para um bom desempenho catalítico existe um balanço ótimo entre a área específica e a porosidade, que varia de acordo com o catalisador escolhido e a reação em estudo (Furimsky, 2008).

Para além de suportes de alumina e de carbono, que serão aprofundados neste capítulo, outros suportes tais como sílica, titânio, cério, zircónio, nióbio, magnésio; bem como materiais com maior acidez como zeólitos e sílica-alumina, têm sido estudados com intuito de verificar as interações metal-suporte e avaliar a sua influência sobre as propriedades catalíticas, nomeadamente a atividade e a seletividade (Breyse et al., 2003; Palcheva et al., 2013; Rana et al., 2007; Trejo et al., 2012).

1.5.1 Suporte tradicional: alumina

A alumina, ou óxido de alumínio, ocorre na natureza na forma do mineral conhecido como *Corundum* e é designada por α -alumina. Pode ser produzida a partir de hidróxidos de alumínio cristalinos a temperaturas inferiores a 1000°C. A estas aluminas dá-se o nome de aluminas de transição e são designadas com as letras gregas, gama (γ), delta (δ), teta (θ), capa (κ), qui (χ) e eta (η) conforme apresentado na Tabela 6 (Marcos, 2008).

Tabela 6- Sistema cristalino da α -alumina e das aluminas de transição (Wefers and Misra, 1987).

Alumina	Sistema cristalino	Parâmetro de rede (nm)			Densidade (g cm ⁻³)
		a	b	c	
α	Hexagonal	0,48	-	1,30	3,98
γ	Tetragonal	0,56	0,78	-	3,20
δ	Ortorrômbico	0,43	1,28	1,02	3,20
	Tetragonal	0,79	-	2,34	
η	Cúbico	0,79	-	-	2,5-3,6
θ	Monoclínico	1,12	0,57	1,17	3,56
χ	Cúbico	0,80	-	-	3,00
	Hexagonal	0,56	-	1,34	
κ	Hexagonal	0,77	0,78	0,29	3,1-3,3

As aplicações mais comuns das aluminas de transição são as de adsorvente, catalisador e suporte de catalisador, devido à sua elevada área específica a qual é mantida quando a temperatura de trabalho é inferior a 800 °C (Babich and Moulijn, 2003; Marcos, 2008).

A alumina é o suporte mais utilizado nos catalisadores de HDT, possui uma área específica entre 150 e 250 m²g⁻¹, diâmetro de poros de 7,5 a 25 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm³g⁻¹, acidez fraca a moderada, estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas (Brasil et al., 2011). Porém, vários estudos mostram que podem existir fortes interações entre a alumina e os óxidos de metais de transição (Topsøe and Clausen, 1986). Devido a essa forte interação óxido-suporte, podem formar-se vários compostos indesejáveis, estáveis e capazes de impedir a sulfuração completa, e como consequência dá-se a redução da atividade catalítica (Faray et al., 2000).

1.5.2 Carbono

Algumas das vantagens da utilização de carbono como suporte catalítico são as seguintes (Visser et al., 1988):

- O baixo custo de preparação e a sua alta área específica;
- Pode ser produzido a partir de uma imensa lista de precursores orgânicos;
- A carbonização permite a recuperação dos metais preciosos utilizados como fase ativa;
- Ser resistente em ambos os meios, ácido e básico, ao contrário da alumina e da sílica que são afetadas por pH's extremos;
- As propriedades texturais como o volume e a distribuição de poros, podem ser modificadas adaptando-se a cada aplicação prática;
- Apresenta reduzida tendência à formação de coque e boa resistência ao envenenamento por azoto;
- É estável a altas temperaturas;
- A sua superfície apresenta vários grupos funcionais;
- Possui interações de força moderada com metais de transição, o que facilita a sulfuração, em reações de HDS.

Por outro lado, a utilização de carbono como suporte catalítico apresenta algumas desvantagens como por exemplo, apresentarem microporosidade e possuírem baixa resistência mecânica.

A maioria dos materiais carbonosos que são de facto mesoporosos, não são bons suportes catalíticos, pois apresentam uma baixa densidade de leito e também apresentam uma baixa resistência mecânica.

O carbono tem tendência para se agregar na forma de grafeno, isto é, uma estrutura plana com átomos de carbono densamente compactados formando “folhas”. O empacotamento dessas “folhas” de grafeno conduz à formação de carvão, quando o empacotamento é irregular ou grafite, quando o empacotamento é regular. As “folhas” de grafeno têm a capacidade de se associar com diversos tipos de grupos funcionais nas suas extremidades, podendo estes ser oxigenados ou azotados. Entenda-se que os grupos oxigenados formam-se durante os diversos tratamentos a que um carvão é submetido quando da sua produção e, podem ser, fenóis, carboxílicos, lactonas, éteres, anidridos, entre outros, representados na Figura5.

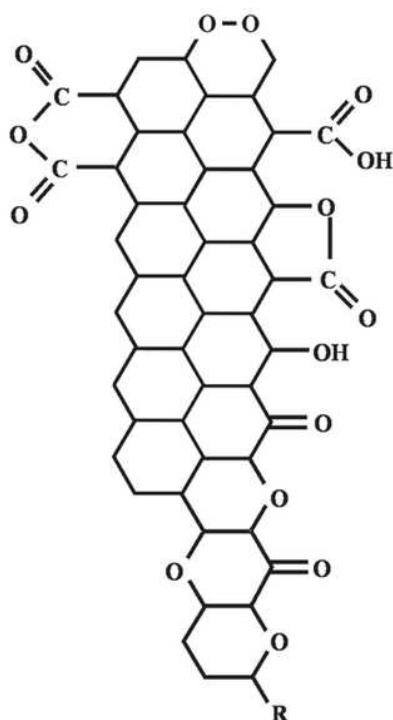


Figura 5- Estrutura de grafeno com exemplo de grupos funcionais oxigenados

1.6 Alumina Recoberta com Carbono (ARC)

Um material denominado alumina recoberta por carbono foi desenvolvido com o objetivo de minimizar as interações entre os sulfuretos constituintes da fase ativa e o suporte, de modo a maximizar a atividade do catalisador.

Uma ARC consiste num suporte de alumina recoberta de forma uniforme por uma, ou mais camadas de carbono, dando origem a um suporte que adquire as propriedades físicas da alumina como as suas características texturais e mecânicas e as propriedades do carbono como a sua baixa acidez, resistência à deposição de coque e conversão quantitativa dos sais de metal precursor na sua forma de sulfureto altamente ativa (He et al., 2008; Vissers et al., 1988; Zheng et al., 2007).

Vissers em 1988 estudou a preparação das ARC, via pirólise do cicloexano e do eteno na superfície da γ -alumina e avaliou o seu uso como suporte de catalisadores de sulfureto de cobalto (CoS_2) em reações de HDS. A temperatura de pirólise variou entre os 600 e os 800 °C e o teor de carbono variou entre os 10 e 15 % (m/m). Contudo, os autores verificaram que a superfície da alumina não foi totalmente recoberta e que há uma forte dependência entre as propriedades texturais obtidas, o teor de carbono introduzido e o tipo de hidrocarboneto utilizado. Verificaram também um aumento da atividade catalítica para a reação de HDS do tiofeno ao utilizar CoS_2/ARC como catalisador comparativamente à utilização de $\text{CoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Vissers et al., 1988).

Em 1991, Boorman e colaboradores continuaram o estudo iniciado por Vissers, utilizando as mesmas fontes de carbono, eteno e cicloexano especificamente e a mesma temperatura de pirólise (600 °C). Entretanto esses autores utilizaram níquel, molibdênio e fluor em vez de sulfureto de cobalto na constituição de catalisadores para reações de HDS, (Boorman et al., 1990). Nesse estudo observou-se que a atividade catalítica para a reação de HDS do tiofeno seguiu a ordem $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ARC} > \text{C}$, indicando que a alumina foi o melhor suporte nas condições empregadas. Tendo em conta os resultados obtidos sugeriram que o fluoreto parece aumentar a acidez da ARC alterando a fase Co-Mo-S ou influenciando negativamente a dispersão dos centros ativos.

Lin et al.(2005) procuraram estudar as propriedades texturais das ARC e as interações estabelecidas entre as diferentes espécies de carbono e a alumina. Para isso os autores prepararam a ARC através da carbonização da sacarose altamente dispersa na superfície e para caracterizar esse sistema utilizaram as técnicas de difração de raios x (DRX), espectrometria fotoelectrónica de raios x (XPS), Raman e análise

termogravimétrica (ATG). De acordo com os resultados obtidos, os autores concluíram que as propriedades texturais da alumina se mantiveram, e que o suporte pode assumir tanto propriedades superficiais do carbono ou alumina e carbono dependendo da quantidade e de carbono, neste caso sacarose impregnada.

Por sua vez Wang et al.(2008) estudaram a dispersão da glicose e da sacarose utilizando sílica e alumina como suportes. Utilizaram DRX, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ATG para analisar o sistema em questão. Com os resultados obtidos concluíram que as condições usadas levaram à formação de uma monocamada. No entanto tais fontes de carbono comportam-se de forma diferente quando introduzidas em teores mais elevados.

A acetona foi utilizada como fonte de carbono por Lomba(1999), e os resultados obtidos demonstram que uma temperatura inferior à utilizada por Boorman et al.(1990) e Vissers et al.(1988), se observa o recobrimento da alumina. Entretanto, os catalisadores suportados em ARC por Lomba(1999) apresentam uma baixa atividade provavelmente devido à presença de grupos fenólicos na superfície do carbono formado. Lima(2000), tentou melhorar a atividade dos catalisadores estudados por Lomba(1999), e promoveu o tratamento das ARC com H_2 ou vapor de água. Concluiu então que o tratamento com H_2 mantinha constante o teor de carbono, ao contrário do tratamento com vapor de água que por sua vez o reduzia drasticamente. Os resultados da atividade catalítica mostraram que as velocidades de reação foram superiores para os catalisadores suportados em ARC tratada aos obtidos para os suportados por ARC não tratada. Porém, as atividades continuaram inferiores ao valor apresentado pelo catalisador suportado em alumina.

Em função dos resultados obtidos pelos dois últimos autores, Oliveira(2001), tentou melhorar as propriedades da ARC sintetizada por pirólise de acetona, tratando-a com peróxido de hidrogénio e modificando o teor de molibdénio utilizado de 1 a 4 átomos por nm^2 . Além disso, comparou a atividade dos catalisadores de ARC preparados por pirólise de acetona com a atividade dos ARC obtidos a partir da pirólise do metano. Concluiu que a natureza do carbono formado tem influencia direta na atividade catalítica. Os catalisadores da ARC- CH_4 são mais ativos que os da ARC-acetona.

Por sua vez, Sousa(2003), produziu diversas ARC utilizando como fonte de carbono o metano, utilizando a solução aquosa do sal precursor de molibdénio a diferentes pH's. Efetuou também um tratamento de peróxido de hidrogénio à ARC a fim de produzir grupos superficiais oxigenados, (ARC- H_2O_2). Foi concluído que a atividade catalítica seguiu a ordem de $Mo/ARC > Mo/ARC-H_2O_2 > Mo/Al_2O_3$.

Em 2008 foram preparadas ARC utilizando três fontes de carbono, a sacarose, o benzeno e o álcool furfurílico por Zheng et al.(2008). Estes suportes foram utilizados em catalisadores compostos por carbetos, nitretos e molibdênio com o objetivo de avaliar a influência do teor e da fonte de carbono usada na preparação de ARC e o desempenho desses catalisadores numa reação de decomposição de hidrazina. Os autores concluíram que os catalisadores suportados em ARC eram os mais ativos, comparativamente aos catalisadores suportados apenas em alumina. A principal causa desse desempenho foi atribuída à diferença nas interações das fases ativas com ARC e com a alumina. É importante referir que neste estudo verificou-se que o benzeno como fonte de carbono originou uma ARC com superfície hidrofóbica que resultou numa baixa dispersão de metal na superfície, o que por sua vez diminuiu o desempenho deste catalisador.

Por último, o mais recente trabalho nesta área foi realizado por Luo et al. (2014), que utilizou a sacarose como fonte de carbono para a preparação das ARC por pirólise. Neste trabalho foi utilizado um método complexo de impregnação, que foi realizado sob vácuo. Foi preparado um catalisador de Pt-Sn/ARC utilizado na reação de desidrogenação de n-octadecano e estudou-se o efeito da adição de carbono, de Pt e da alteração da razão Sn/Pt na atividade, seletividade e estabilidade catalítica. Os catalisadores foram caracterizados pelas análises de fisissorção de N₂, porosimetria de mercúrio, DRX, quimissorção de CO, TPR e TG-DTA. Os resultados obtidos mostram que quanto maior a adição de carbono, de Pt e maior rácio Sn/Pt o catalisador é mais seletivo para as mono olefinas e apresenta maior estabilidade. Verificou-se também que a ligação Pt-Sn se dava facilmente no catalisador Pt-Sn/ARC especialmente quando existia um elevado teor de Pt e rácio de Sn/Pt.

Posto isto e analisados alguns dos trabalhos que utilizam ARC como suporte catalítico, pode-se concluir que a ARC tem potencial como suporte de catalisadores heterogêneos em reações de hidrodesulfurização. No entanto, é possível verificar que não é consensual a opinião da comunidade científica em relação à melhor fonte e teor de carbono a utilizar, ao método de síntese e à sua influência nas propriedades e desempenho catalítico. Por estes motivos é importante a continuação do estudo deste tipo de suportes.

Segue-se a apresentação de uma tabela que apresenta alguns dos trabalhos realizados nesta área, de modo a facilitar a análise efetuada.

Tabela 7- Alguns artigos científicos publicados relativas às ARC

Autor	Fonte de carbono	Ano de publicação	Catalisador	Nota:	Reação
(Youtsey et al., 1977).	Hidrocarboneto	1977		Pirólise da fonte de carbono	-
(Vissers et al., 1988)	Eteno e Cicloexano	1988	CoS ₂ /ARC CoS ₂ /Al ₂ O ₃	Pirólise da fonte de carbono a 600 °C	HDS do Tiofeno
(Boorman et al., 1990)	Eteno e Cicloexano	1991	NiMoF/ARC NiMoF/ Al ₂ O ₃ NiMoF/C	Pirólise da fonte de carbono a 600 °C	HDS do Tiofeno
(Lomba, 1999)	Acetona	1999		Pirólise da fonte de carbono a 500 °C	HDS do Tiofeno
(Lima, 2000)	Acetona	2000		Tratamento da ARC com H ₂ ou vapor de água	HDS do Tiofeno
(Oliveira, 2001)	Acetona	2001	Mo/ARC Mo/ Al ₂ O ₃	Tratamento H ₂ O ₂	HDS do Tiofeno
(Sousa, 2003)	Metano	2003	MoS ₂ /ARC MoS ₂ / Al ₂ O ₃ MoS ₂ / ARC- H ₂ O ₂	Tratamento H ₂ O ₂	HDS do Tiofeno
(Lin et al., 2005)	Sacarose	2005	SiO ₂ /ARC	A fonte de carbono é carbonizada	-
(Wang et al., 2008)	Glicose e Sacarose	2008	Sílica e alumina como suportes		-
(Zheng et al., 2008)	Sacarose Benzeno Álcool furfurílico	2008	Mo ₂ C/ARC Mo ₂ C/Al ₂ O ₃	Carbetofosfeto e nitreto de molibdênio como suportes	Decomposição de Hidrazina
(Luo et al., 2014)	Sacarose	2014	Pt-Sn/ARC	Pirólise	Reações de desidrogenação



Materiais e métodos

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

- Hélio (AirProducts, 99,95%)
- Hidrogénio (AirProducts, 99,997%)
- Dióxido de Carbono (Linde, 99,997 %)
- Ar comprimido seco
- Azoto (AirProducts, 99,997 %)
- Mistura 5 % (v/v) H_2S/H_2 (Linde)
- Etilenoglicol (Tedia, 99,0 %)
- Heptamolibdato de amónia tetrahidratado (Fluka, ≥ 99 %)
- Tiofeno (Sigma Aldrich, ≥ 99 %)
- Água desionizada
- γ -Alumina (BASF)

2.2 Metodologia experimental

2.2.1 Preparação da alumina recoberta com carbono (ARC)

Para a preparação dos suportes de alumina recoberta por carbono (ARC) foi utilizada uma alumina comercial em forma de pellets fornecida pela empresa BASF. Essa alumina foi moída e peneirada até estar na faixa granulométrica de ≤ 200 mesh. Para a preparação das diversas ARC foi necessário seguir uma metodologia que consiste na impregnação de etilenoglicol em g de alumina seca, secagem da amostra a $110^\circ C$ por 20 h, e por último carbonização sob corrente de hélio.

A quantidade de etilenoglicol necessária para impregnar 5 g de alumina seca foi calculada tendo em conta que 5.5 % do peso da alumina é água (estudo realizado por Luana, R.;Nucat), o raio atômico do carbono, a área específica da alumina (S_g) = $172 \text{ m}^2 \text{g}_{\text{alumina}}^{-1}$, a massa molar, pureza e massa específica do etilenoglicol (Alvarenga, 2013).

Tabela 8- Dados utilizados para o cálculo da quantidade de EG necessária para 1MC

Etilenoglicol (TEDIA)				
Massa Molar ($\text{g}_{\text{etilenoglicol}} \text{mol}^{-1}$)	Pureza (%)	Massa específica (gcm^{-3})	Raio do átomo de carbono (r_c) (m)	Nº Avogadro (átomos _{carbono})
62,07	99	11,09	9,10E-11	6,61E+24

Calculou-se a área do átomo de carbono, o nº de átomos de carbono por $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{alumina}}^{-1}$, o número de moles em átomos_{carbono}, tendo em conta que a molécula de etilenoglicol tem a fórmula de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Determinou-se que são necessários $0.32 \text{ mL}_{\text{etilenoglicol}} \cdot \text{g}_{\text{alumina}}^{-1}$ para que haja a formação de uma monocamada teórica de carbono na superfície da alumina (Anexo 2).

A impregnação das gotas de etilenoglicol (EG) foi efetuada sequencialmente, utilizando pouca quantidade de cada vez sem nunca sobrepor gotas. Entre cada sequência de incorporação de EG, a amostra foi colocada na mufla durante uma hora. Depois da impregnação de todas as monocamadas de EG, as amostras foram colocadas na estufa a secar de um dia para o outro.

As amostras preparadas receberam uma codificação do tipo ARC-XEG-T, onde X representa o número de monocamadas teóricas de carbono incorporadas à alumina, e T representa a temperatura de carbonização da amostra. O trabalho experimental foi dividido em duas partes onde foi adotada a nomenclatura de “Família 1” e “Família 2”. Na “Família 1” as amostras possuem uma monocamada teórica e diferem entre si apenas na temperatura de carbonização, tendo sido empregadas temperaturas de carbonização de 400, 500, 600 e 700 °C. Já na “Família 2” as amostras, diferem entre si no número de monocamadas de etilenoglicol dispostas sequencialmente na superfície da alumina, tendo sido utilizada a mesma temperatura de carbonização, neste caso 700 °C.

A figura 6 esquematiza o processo de síntese das ARC preparadas.

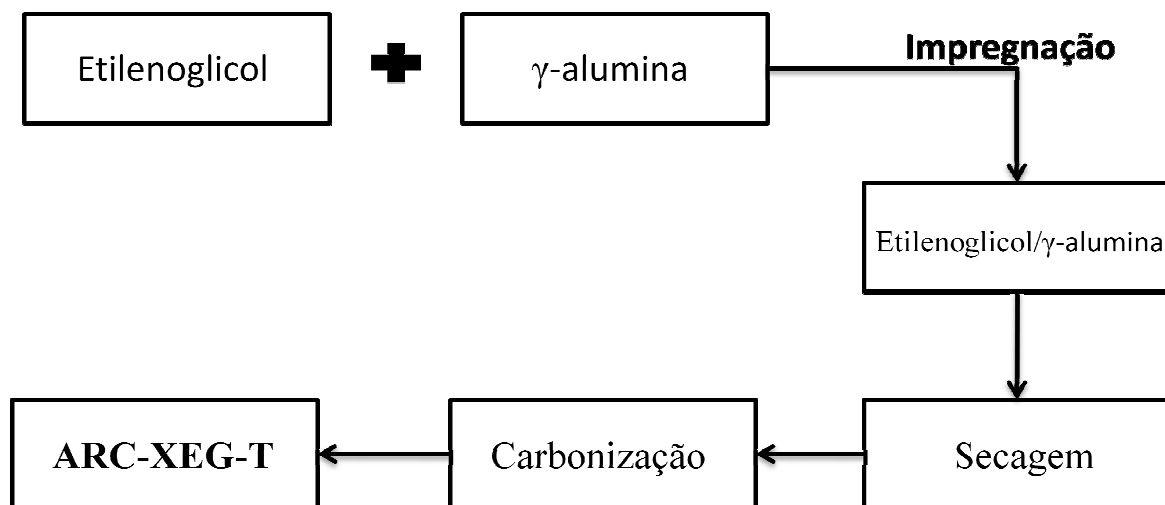


Figura 6- Esquema da preparação da ARC, X=1,2,3,4 e 5 monocamadas; T=400,500, 600 e 700 °C

A Figura 7 apresenta o conjunto de amostras preparadas:

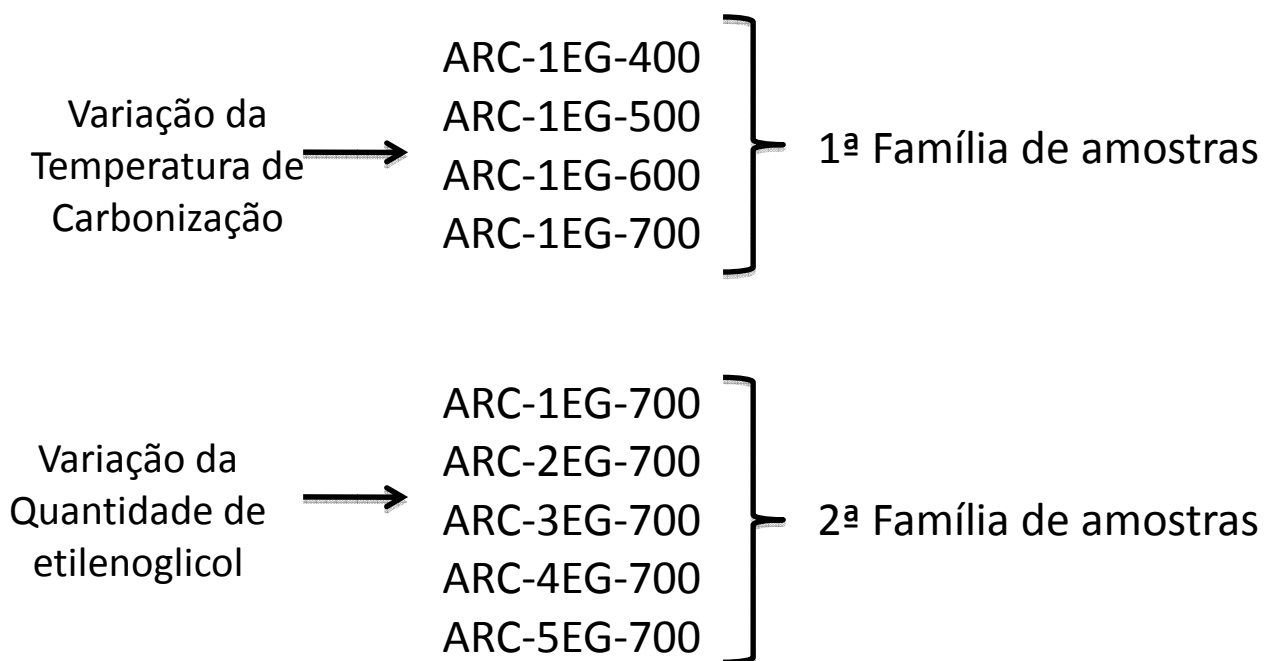


Figura 7- Esquema elucidativo das amostras preparadas

A unidade de carbonização usada nesta atividade é constituída por um forno, um termopar, uma válvula micrométrica e por um reator de quartzo em forma de U, no qual é depositada a amostra a carbonizar. O esquema do sistema referido é apresentado na Figura 8.

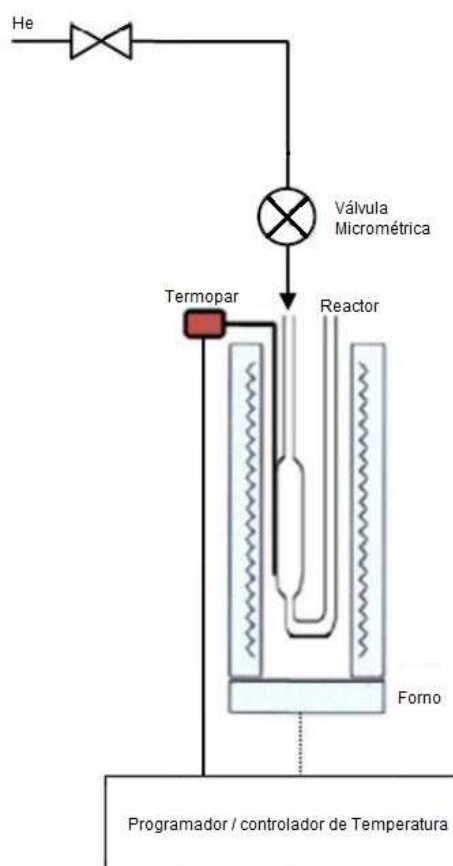


Figura 8- Representação esquemática da unidade de carbonização (Feitosa, 2011; Sousa, 2009)

Um procedimento de carbonização típico consistia em primeiro lugar na impregnação de 5 g de Al_2O_3 com etilenoglicol que eram posteriormente colocadas no reator e submetidas a caudal de inerte (He) de 10 mL min^{-1} . Em seguida, a temperatura do sistema era elevada a uma taxa de $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde a temperatura ambiente até à temperatura final desejada. Quando alcançada a temperatura final desejada, a mesma era mantida constante pelo período de 1 hora (Figura 9).

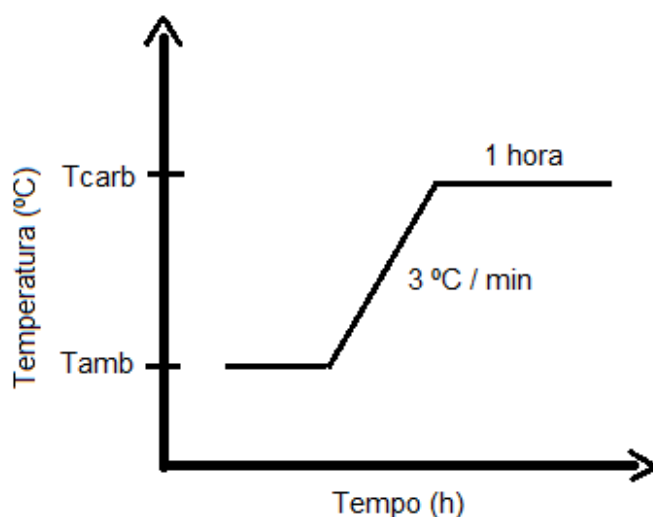


Figura 9- Programação típica da temperatura empregada durante a síntese das ARC's

2.2.2 Preparação dos precursores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoO}_3/\text{ARC-XEG-T}$

De forma a preparar os precursores de Mo suportados em γ -alumina ou em ARC-XEG-T, fez-se a impregnação da solução de heptamolibdato de amônia tetra-hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) utilizando a técnica de impregnação ao ponto húmido (*Incipient wetness*). A solução do sal dissolvido em água foi preparada de forma a obter-se um teor equivalente a 3 átomos de Mo por nm^2 de suporte, obtendo-se assim o catalisador que está exemplificado na Figura 11.

A técnica utilizada consistiu na impregnação gota a gota da solução no suporte. Assim que se atingir o volume de poros, a amostra era colocada na mufla por 1 h a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ para se eliminar o solvente. Depois de se adicionar toda a solução contendo o precursor, a amostra preparada foi mantida na mufla por 20 h a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após a etapa de secagem as amostras foram calcinadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h. A atmosfera de calcinação depende da natureza do suporte utilizado, isto é, as amostras suportadas em ARC foram calcinadas sob corrente de hélio (25 mL min^{-1}), enquanto a amostra suportada em γ -alumina foi calcinada em corrente de ar comprimido (25 mL min^{-1})(Figura 10).

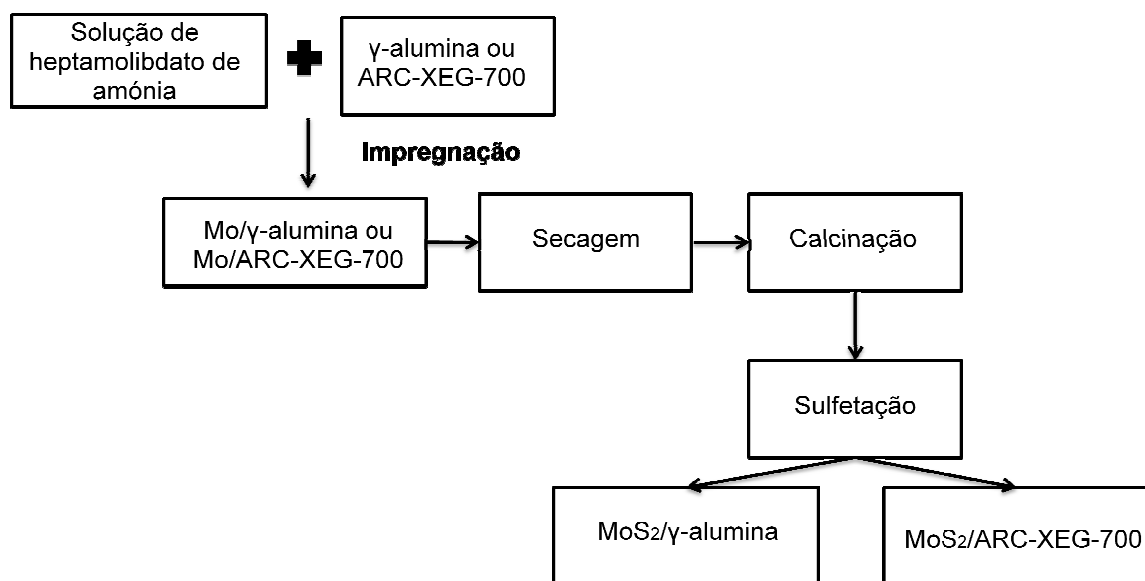


Figura 10- Esquema ilustrativo da preparação dos catalisadores de Mo suportados (adaptado Alvarenga, 2013)

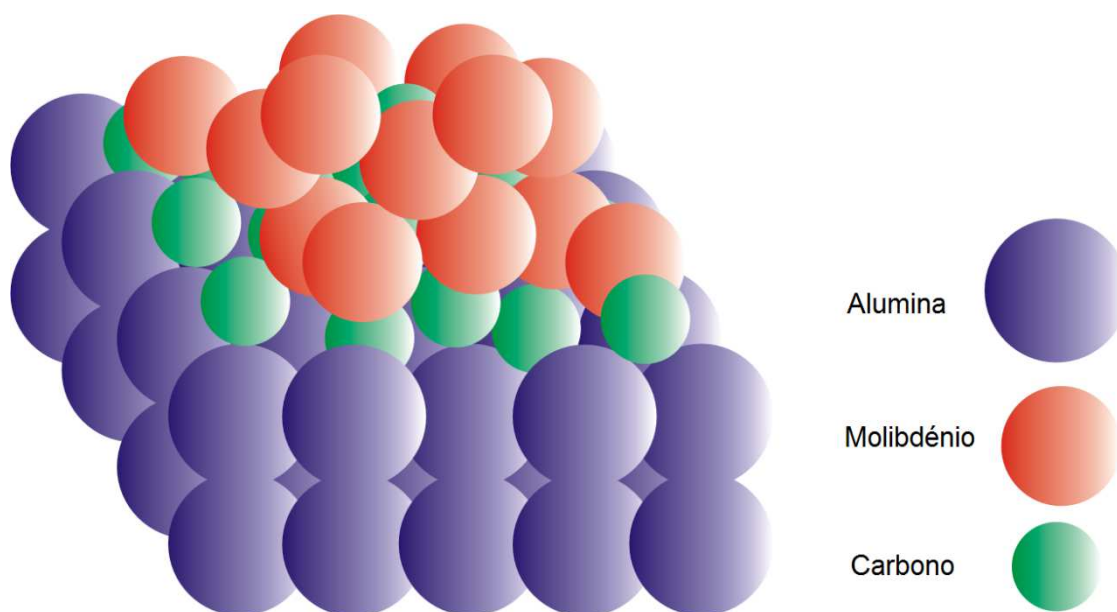


Figura 11- Esquema elucidativo da ARC com molibdénio

2.3 Caracterização do catalisador

2.3.1 Fisissorção de Azoto (B.E.T.)

Neste trabalho foram determinadas as propriedades texturais das diversas amostras, como a área específica, volume de poros, diâmetro médio de poros e distribuição do volume de poros, pela técnica de fisissorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (77 K) no equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics®.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento prévio, sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg, à temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 horas para a eliminação de água e gases fisissorvidos. A área específica dos materiais foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O volume de microporos e área específica de microporos foram calculados pelo método t-plot enquanto o diâmetro médio de poros foi obtido pelo método B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda) a partir da isotérmica de dessorção.

2.3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada como modo de identificação das fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas. Utilizou-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, operado a 30 kV e 15 mA com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,5418\text{ \AA}$) e um filtro de Ni. Os espectros foram registados em ângulos de Bragg entre 10° e 90° , em modo contínuo, com passos de $0,05^{\circ}$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

2.3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterização de materiais carbonosos, que fornece informações acerca do grau de desordem da rede cristalina e permite identificar os tipos de ligações dos átomos de carbono. Assim sendo, esta técnica foi utilizada para caracterizar o material carbonoso formado após a etapa de carbonização e avaliar a influência da temperatura de carbonização sobre a natureza das espécies formadas nas ARC sintetizadas.

Para a obtenção dos espectros Raman utilizou-se um espectrómetro LabRamConfocal HR 800/HoribaJobin-Yvon, equipado com laser He-Ne ($\lambda = 632\text{nm}$), um detetor CCD arrefecido termoeletronicamente ($T = -70\text{ }^{\circ}\text{C}$), grade de difração de 1800 linhas/mm e microscópio ótico Olympus BX 41.

As análises foram realizadas com uma lente objetiva de 100x, tempo de exposição de 100 segundos com 3 repetições. Os espectros foram obtidos na gama de comprimento de onda de 900 a 1800 cm^{-1} .

2.3.4 Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO_2)

A espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier foi usada para avaliar o grau de recobrimento da superfície da γ -alumina com o carbono proveniente da decomposição térmica do etilenoglicol.

As análises de adsorção de CO_2 foram realizadas num espectrómetro de infravermelho com transformada de Fourier (marca NICOLET, modelo Nexus 470 FT-IR), equipado com acessório de refletância difusa e câmara de aquecimento, detetor MCT-A (HgCdTe) arrefecido com azoto líquido e janelas de ZnSe. Os espectros foram adquiridos na gama de $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 4 cm^{-1} e 150 scans.

Antes de se proceder à análise, os suportes γ -alumina, ARC-1EG-T ($T=400, 500, 600$ e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) e ARC-XEG-T ($X = 1, 2, 3, 4$ e 5 monocamadas de etilenoglicol) foram pré-tratados *insitu* a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a análise ARC-1EG-400 foi tratada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 1 hora sob corrente de He (40 mL min^{-1}) seguido de arrefecimento até à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram saturadas com CO_2 empregando-se uma mistura 20 % (v/v) CO_2/He (40 mL min^{-1}) por 20 minutos. Após a saturação, foi efetuada a limpeza da câmara com He para retirar o CO_2 fisissorvido e o que ocupava o volume morto da célula. Os espectros das amostras foram adquiridos após o pré-tratamento, durante e após a adsorção de CO_2 .

De seguida é apresentada a tabela com os valores das bandas de infravermelho detetadas via quimissorção de CO_2 com o respetivo nome da classe do ligando.

Tabela 9- Bandas de IR observadas e identificação das espécies quimissorvidas de CO₂ em γ -alumina.

Unidentado cm ⁻¹	Bidentado cm ⁻¹	Em ponte cm ⁻¹	Bicarbonato cm ⁻¹
1530	1730-1660	1900-1750	3610-3605
1370	1270-1230	1180	1650-1639
			1490-1440
			1236-1225

2.3.5 Dessorção a temperatura programa (DTP_{He})

Para comprovar a hipótese da presença de grupos superficiais oxigenados na ARC, realizou-se a decomposição a temperatura programada dos suportes ARC-XEG-T em atmosfera inerte analisando os gases de exaustão por espectrometria de massas. As amostras foram submetidas a um aquecimento sob corrente de He (50 mL min⁻¹) partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹.

Os gases efluentes do reator foram alimentados continuamente a um espectrômetro de massas quadrupolar que armazenava, através de um computador conectado, as variações dos sinais referentes aos iões com razão massa/carga = 2 (H₂), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH₄), 17 e 18 (H₂O), 28 (CO), 32 (O₂) e 44 (CO₂), (Figura 12).

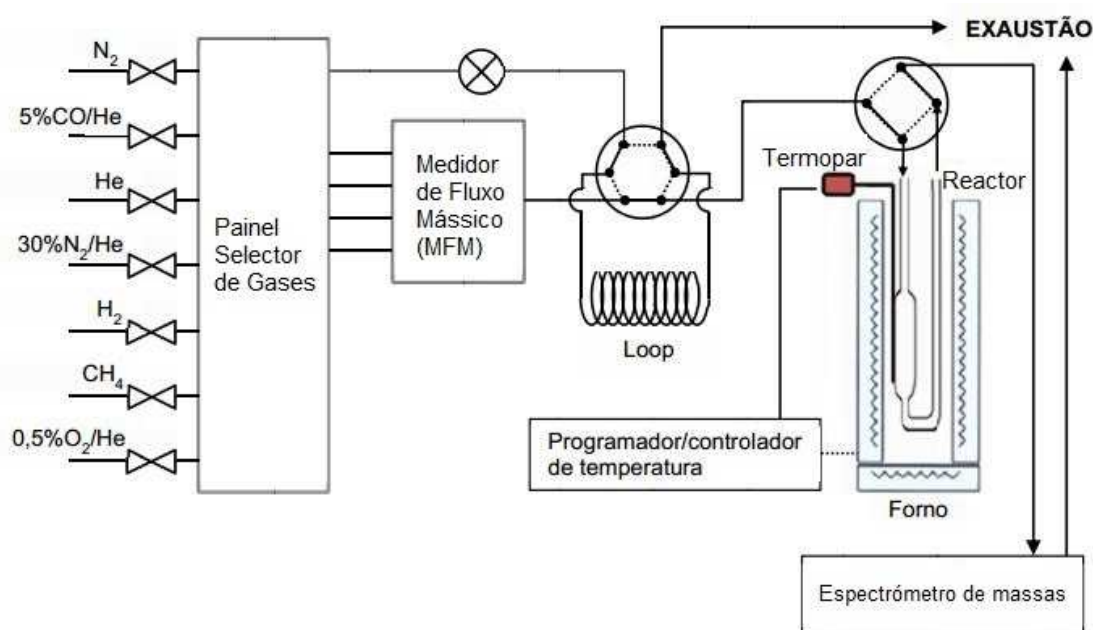


Figura 12- Representação esquemática da unidade multipropósito (Feitosa, 2011)

2.3.6 Avaliação catalítica

2.3.6.1 Unidade experimental e procedimento

Os catalisadores à base de sulfureto de molibdênio suportados em γ -alumina e ARC-XEG-T foram avaliados na reação de hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno conduzida à pressão atmosférica e diferentes temperaturas (260, 280, 300 e 320 °C), na ausência de limitações difusionais.

A unidade de avaliação catalítica é equipada com um saturador, um banho termostático, um microreator, um forno resistivo, um programador/controlador de temperatura, um termopar para determinação da temperatura interna do reator, linhas e válvulas de alimentação de gases, um analisador conectado, neste caso um cromatógrafo em linha com um detetor FID e um computador para análise e tratamento de dados (Figura 13).

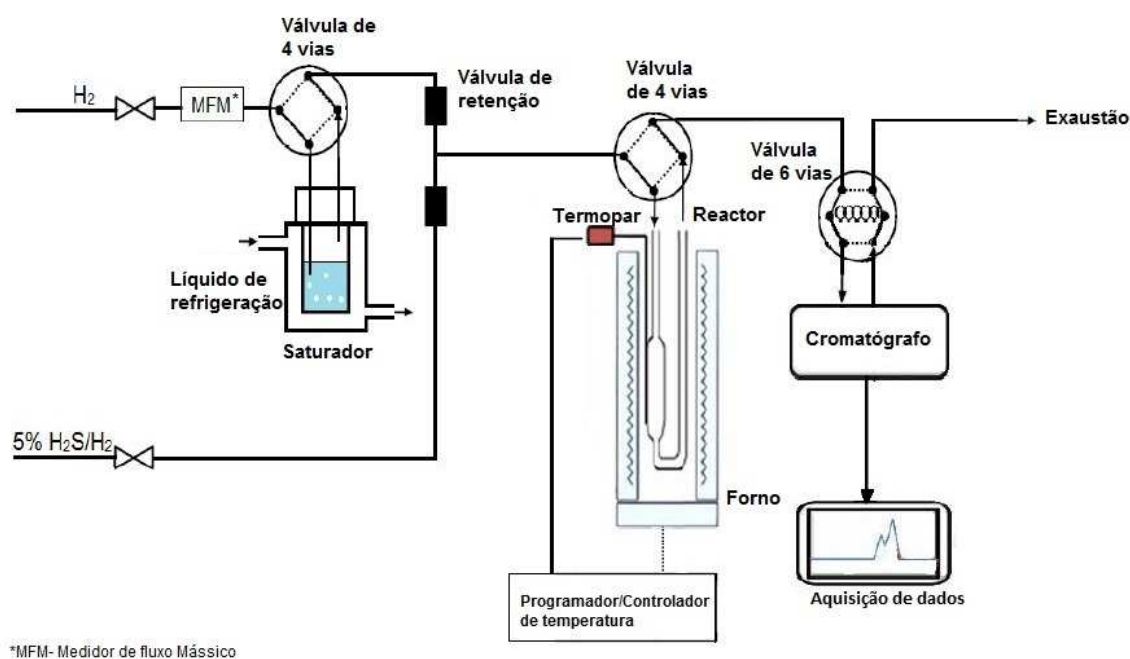


Figura 13- Representação esquemática da unidade de avaliação catalítica (Alvarenga, 2013)

Os testes catalíticos foram realizados num microreator tubular de vidro, em forma de U, carregado com aproximadamente 200 mg de catalisador diluído em 200 mg de α -alumina. A sulfuração, é a etapa que leva à formação das fases ativas consiste na

transformação do óxido metálico em sulfureto. Foi realizada *insitu* impregnando-se uma mistura de 5 % (v/v) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (30 mL min^{-1}). O sistema foi aquecido da temperatura ambiente até 400°C a uma velocidade de 5°C min^{-1} , permanecendo nesta condição por 2 horas.

Após a etapa de sulfuração dos catalisadores, o gás que passava pelo reator foi alterado para uma mistura 8.2 % (v/v) $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$, obtida através do borbulhamento de H_2 num saturador com tiofeno mantido à temperatura de 20°C , ajustando-se o caudal total em 20 mL min^{-1} . A temperatura do reator foi reduzida até 260°C . Os testes catalíticos foram executados a diferentes temperaturas, mantendo-se constantes as restantes variáveis operacionais.

Para cada temperatura de reação foram obtidos quatro valores de conversão, sendo o valor reportado neste trabalho a conversão média (Figura 14).

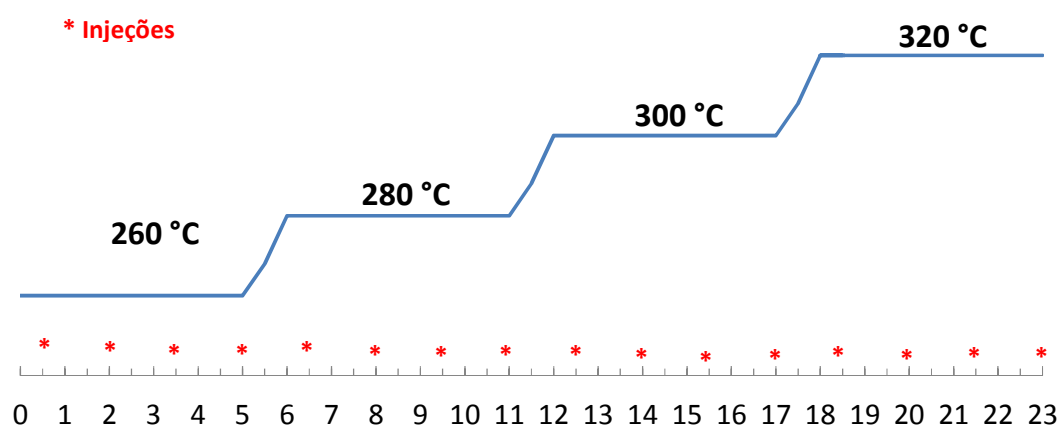


Figura 14- Procedimento de reacção.

2.3.6.2 Cromatografia gasosa e tratamento de dados

A análise dos gases provenientes do reator foi realizada num cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) conectado à unidade de avaliação catalítica e dotado de injeção automática, empregando-se um detetor de ionização em chama (FID) e uma

coluna capilar CP-Al₂O₃/KCl (50 m x 0,53 mm x 0,70 mm). O gás, hélio, foi utilizado para arraste com um caudal de 20 mL min⁻¹. O injetor foi mantido a 250 °C e o detetor a 280 °C. A injeção de cada amostra deu-se através de uma válvula de seis vias (Valco, modelo 6CUWE), na qual os produtos gasosos passavam através de um amostrador (“loop”).

Os resultados dos testes catalíticos foram analisados e comparados em termos de conversão do tiofeno (X_A) calculada por balanço de carbono, a seletividade de produto (S_i) e velocidade de reacção ($-r_A$) empregando as Equações 2.1, 2.2 e 2.3, respetivamente.

$$X_{tiofeno} = \frac{y_{tiofeno\ entra} - y_{tiofeno\ sai}}{y_{tiofeno\ entra}} \quad \text{Equação 2.1}$$

$$S_i = \frac{y_i}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad \text{Equação 2.2}$$

$$(-r_{tiofeno}) = \frac{F_{tiofeno}}{W} * X_{tiofeno} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde:

$\sum y_{Hc}$: Somatório das frações molares dos hidrocarbonetos formados;

y_i : Fração molar do componente i;

$F_{tiofeno}$: Caudal molar de alimentação de tiofeno (mol min⁻¹);

W : Massa de catalisador (g).

É importante salientar que a equação utilizada no cálculo da velocidade de reacção foi a 2.3, visto que os valores de $X_{tiofeno}$ obtidos durante as experiências, foram inferiores a 10 %. Adicionalmente, $X_{tiofeno}$ e S_i foram calculados a partir da quantificação dos produtos reacionais com base na área dos picos dos compostos dos cromatogramas obtidos. As áreas foram corrigidas pelos respetivos fatores de resposta (Dietz, 1967) que

são apresentados na Tabela 10. O perfil cromatográfico dos principais produtos de reação é apresentado na Figura 15.

Tabela 10- Fatores de resposta dos compostos (adaptado Dietz, 1967)

Composto	Fator de resposta
Metano	1
Etano	1
Eteno	1
Propano	1
Propeno	1
Butano	1
Trans Buteno 2	1
Buteno 1	1
Iso Buteno	1
Cis Buteno 2	1
Desconhecido 0	1
Tiofeno	0,57
Desconhecido 1	0,57
Desconhecido 2	0,57
Tetra-hidrotiofeno	0,57

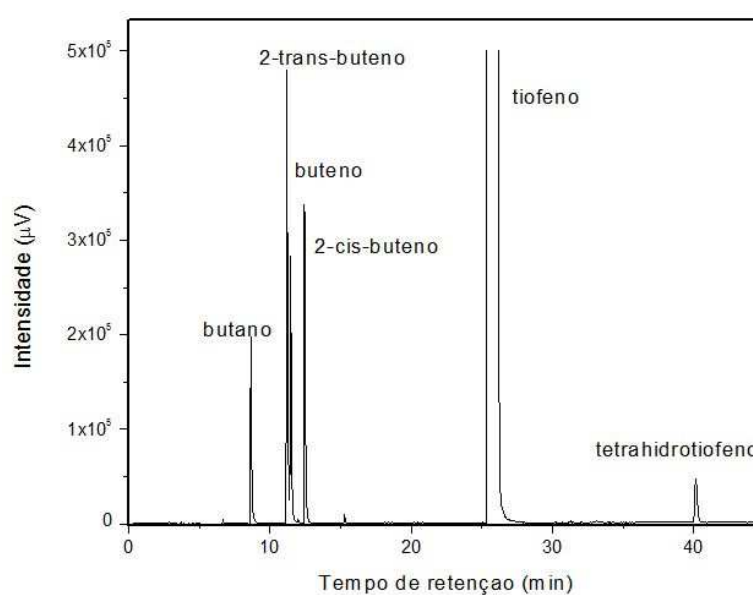


Figura 15- Perfil cromatográfico típico dos principais produtos de reação



Resultados e Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Incorporação de etilenoglicol à γ -alumina

3.1.1 Influência da temperatura de carbonização

Em primeira análise investigou-se o efeito da variação da temperatura de carbonização sobre as propriedades texturais e a natureza do carbono que constitui as ARC contendo uma monocamada teórica de carbono. Para isso, os diferentes materiais foram caracterizados por análise de cor, fisissorção de N_2 , DRX, e Raman.

3.1.1.1 Análise de cor

Com a análise de cor dos suportes é possível observar na Figura 16 que existe uma nítida diferença entre a amostra carbonizada a uma temperatura baixa (400 °C) e a amostra que foi carbonizada à temperatura mais alta (700 °C).

As amostras preparadas apresentaram diferentes tonalidades que variam do creme ao preto, sendo a amostra mais clara a que foi carbonizada a uma temperatura inferior, e a amostra mais escura a que foi carbonizada a uma temperatura superior. Assim, como apenas uma amostra, a ARC-1EG-700, confirma visualmente a presença de carbono devido à sua tonalidade se assemelhar à do carvão, pode-se supor que temperaturas de carbonização inferiores a 700 °C não conduzem uma carbonização completa do etilenoglicol.



ARC-1EG-400	ARC-1EG-500	ARC-1EG-600	ARC-1EG-700
Creme	Castanho	Cinza	Preto

Figura 16 Análise de cor das amostras da “Família 1” após carbonização

3.1.1.2 Análise de DRX, Raman, fisissorção de N₂ e DRIFTS

A análise de DRX da Figura 18 mostra que independentemente da temperatura de carbonização utilizada, as amostras apresentam difratogramas de raios X idênticos ao da γ -alumina o que indica que a variação da temperatura de carbonização não afetou a sua estrutura. Além disso, por não se observar um pico largo e centrado em $2\theta=20^\circ$ característico de materiais carbonosos, pode-se concluir que com teores e condições empregues não foi possível obter-se espécies de carbono ordenadas.

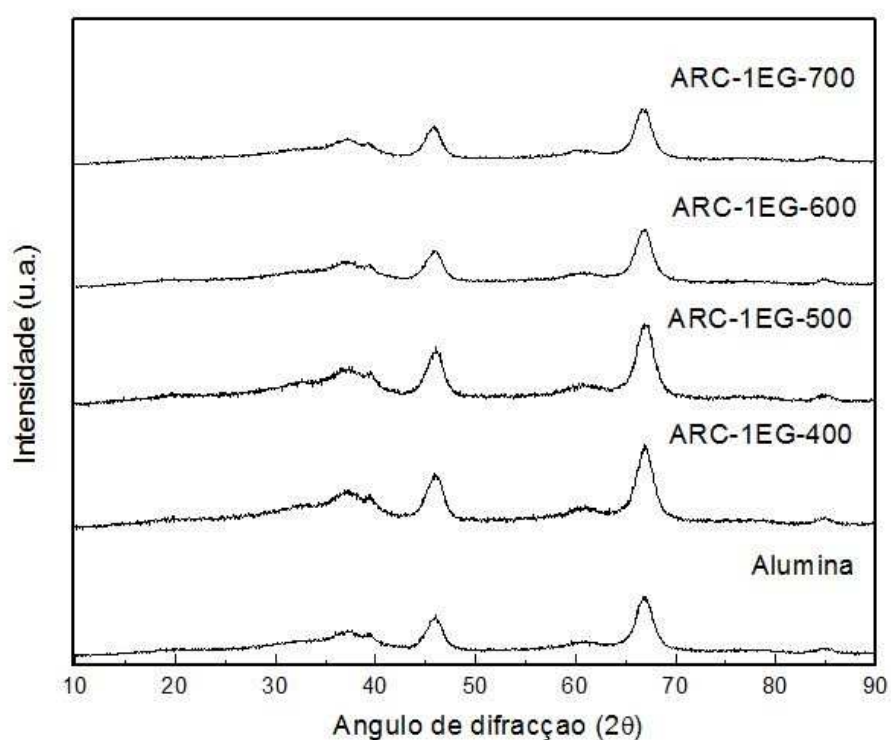


Figura 17- Difratogramas de raios X da família 1, amostras γ -Alumina, ARC-1EG-T (T=400, 500, 600 e 700)

Quando se analisam os espectros Raman das amostras, Figura 19, verifica-se que também não é possível detetar qualquer diferença entre o espectro das amostras preparadas com o da γ -alumina.

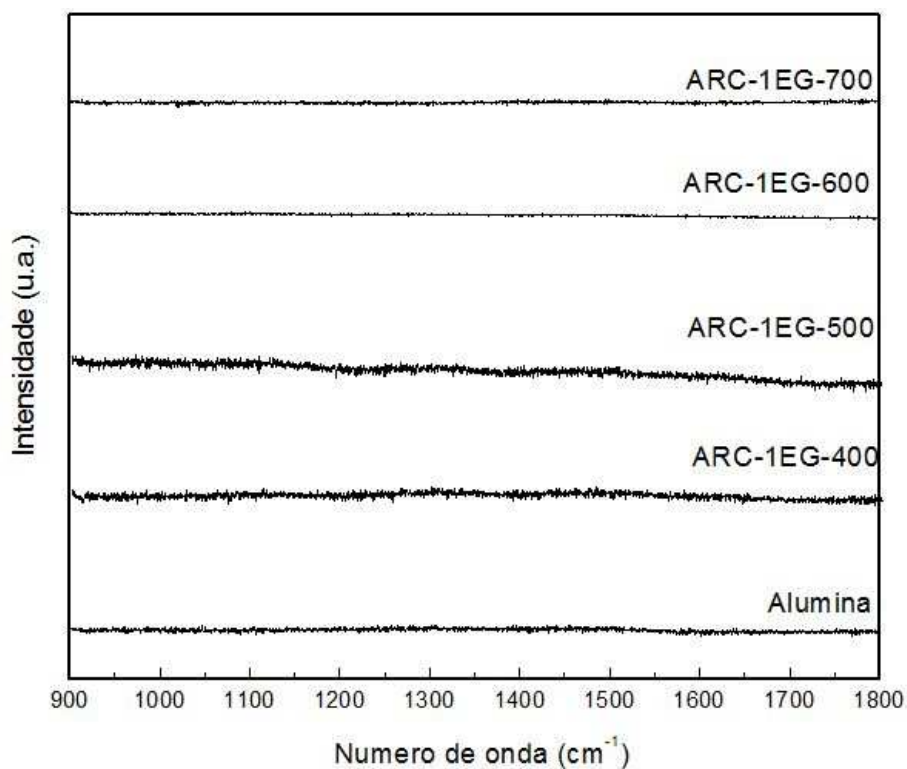


Figura 18- Espectros Raman das amostras ARC-1EG-T e γ -Alumina.

A ausência de bandas localizadas nas regiões de 1350 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} correspondentes a hibridações do átomo de carbono do tipo sp^2 e sp^3 , indica que a carbonização do etilenoglicol nas condições selecionadas não promoveu a polimerização dos átomos de carbono que levavam à formação de carbono grafítico (Figura 19).

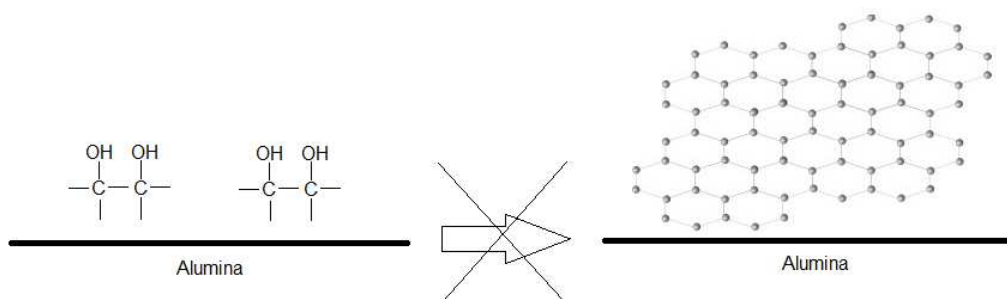


Figura 19- Esquema do possível rearranjo do carbono na superfície da alumina

Uma hipótese que poderia explicar a não formação de carbono grafítico, que seria detetado por espectroscopia Raman, é a que considera que o etilenoglicol se liga fortemente a centros específicos do suporte e, portanto, não pode sofrer polimerização. Com efeito, (Copeland et al., 2013) mostraram por infravermelho e cálculos de DFT (*density functional theory*) que o etilenoglicol se liga fortemente a átomos de Al da Al_2O_3 .

A análise fisissorção de N_2 foi efectuada com o intuito de comparar as propriedades texturais das variadas amostras preparadas com as da γ -alumina, e daí tirar algumas conclusões sobre qual a influência da temperatura de carbonização.

Tabela 11- Resultados das análises B.E.T. às amostras ARC-1EG-T (T=400, 500, 600) e γ -alumina

Amostra	Área Específica B.E.T. ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
ARC-1EG-700	152	0,62	132
ARC-1EG-600	129	0,59	124
ARC-1EG-500	162	0,61	123
ARC-1EG-400	137	0,56	113
γ-Alumina	164	0,65	129

A análise dos valores de área específica mostra que independentemente da temperatura de carbonização, as amostras da “Família 1” apresentam valores inferiores ao da γ -alumina. Este resultado indica que as etapas de impregnação e carbonização de etilenoglicol conduziram a um bloqueio e/ou entupimento dos poros da Al_2O_3 . É importante observar que parece haver uma tendência de aumento do valor da área específica em função do aumento da temperatura de carbonização. Este aumento pode ser explicado considerando-se que a temperaturas mais altas há uma maior decomposição do etilenoglicol, o que faria que parte do material que bloqueia os poros fosse eliminado.

A Figura 20 mostra o espectro de DRIFTS obtido para a amostra ARC-1EG-700. O espectro da amostra carbonizada a 700 °C apresenta as bandas na região de infravermelho características da amostra γ -alumina, o que indica que não houve formação de uma monocamada teórica de carbono sob superfície da alumina e que uma monocamada de etilenoglicol provavelmente não foi suficiente para o efeito pretendido.

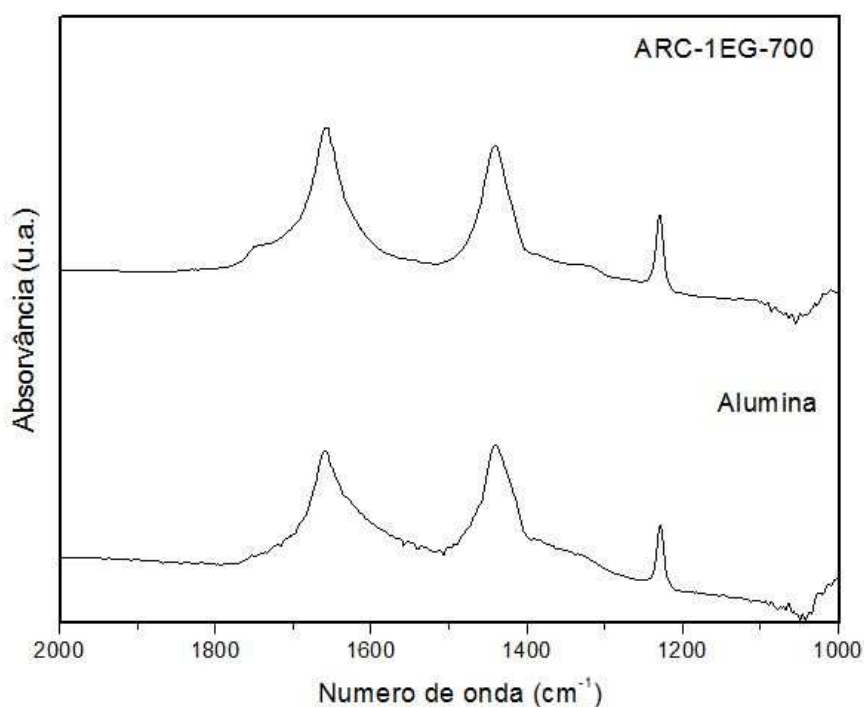


Figura 20- Gráfico representativo da análise de DRIFTS à amostra ARC-1EG-700

3.1.2 Influência do número de monocamadas

Após ter sido verificado que a impregnação de apenas uma monocamada teórica de etilenoglicol provavelmente não foi suficiente para recobrir totalmente a superfície da alumina com carbono, optou-se por aumentar o número de monocamadas teóricas promovendo impregnações e carbonização sucessivas, isto é procedeu-se à impregnação da primeira camada teórica de carbono seguida de uma carbonização a 700 °C; depois fez-se a impregnação da segunda monocamada teórica seguida da sua respetiva carbonização à mesma temperatura, e assim sucessivamente para cada

amostra preparada, tendo em conta o número de monocamadas teóricas pretendido foi 1, 2, 3, 4 ou 5.

3.1.2.1 DRX

Como é possível observar na Figura 21 apesar da adição de um maior número de monocamadas os perfis de difração das amostras preparadas são muito semelhantes ao padrão característico da γ -alumina comercial. Estes resultados também evidenciam que a variação do número de monocamadas não afetou a estrutura da γ -alumina nem conduziu a um ordenamento do carbono, já se isso tivesse ocorrido seria observado o surgimento de um pico largo e pouco intenso em $2\theta=20^\circ$ característico dos materiais carbonosos.

O facto desta nova análise não ter alterado em nada a estrutura da γ -alumina pode ser justificada supondo-se que as espécies de carbono formadas provavelmente encontram-se ou altamente dispersas na superfície ou são amorfas.

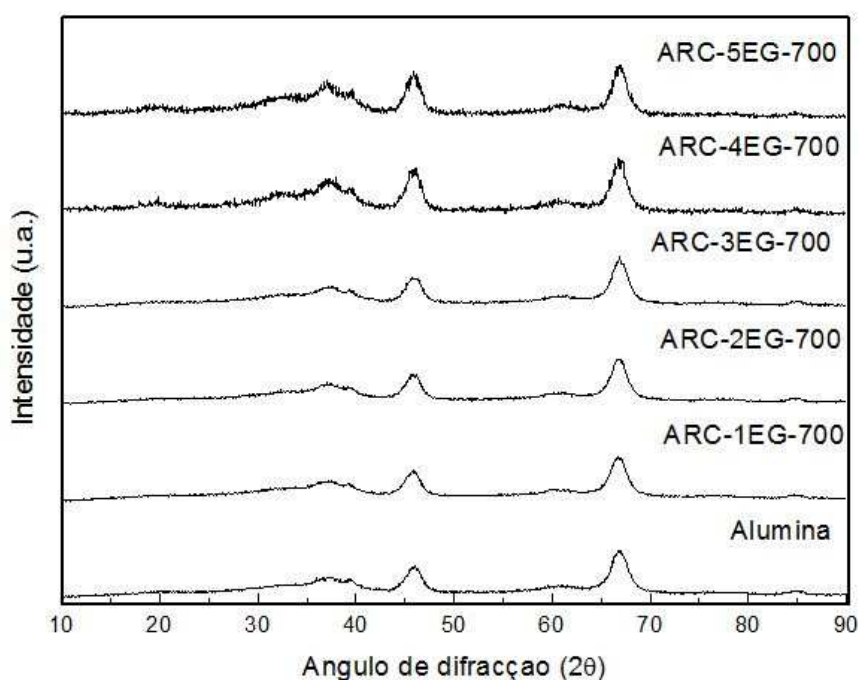


Figura 21- Difrátogramas de raios X da “Família 2” e γ -alumina.

3.1.2.2 Espectroscopia Raman

Com o objectivo de identificar a natureza das espécies de carbono formado na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e avaliar o efeito da variação do número de monocamadas teóricas sobre essas espécies empregou-se a técnica de espectroscopia Raman. Os espectros Raman obtidos são apresentados na Figura 22, onde é possível observar que o aumento do número de monocamadas teóricas incorporadas leva ao surgimento de duas bandas na região de 1200 e 1700 cm^{-1} .

A banda D, localizada próxima a 1340 cm^{-1} , é uma característica da desordem da rede cristalina em materiais carbonosos que é induzida devido ao efeito de distorção da rede ou do tamanho finito de partículas. Já a banda G, situada próxima a 1600 cm^{-1} , está relacionada com a hibridização tipo sp^2 do carbono, tanto em anéis quanto em cadeias lineares. A existência destas duas bandas é comum em todas as formas alotrópicas do carbono, contudo existem alterações da posição em função das espécies de carbono analisadas (Lobo et al., 2005). A espectroscopia Raman torna possível a identificação se o material carbonoso é amorfo ou cristalino devido à forma das suas bandas. Bandas mais largas correspondem a materiais mais amorfos, (Lobo et al., 2005), enquanto materiais que apresentem estruturas cristalinas bem definidas como o diamante ou a grafite apresentam bandas finas e estreitas.

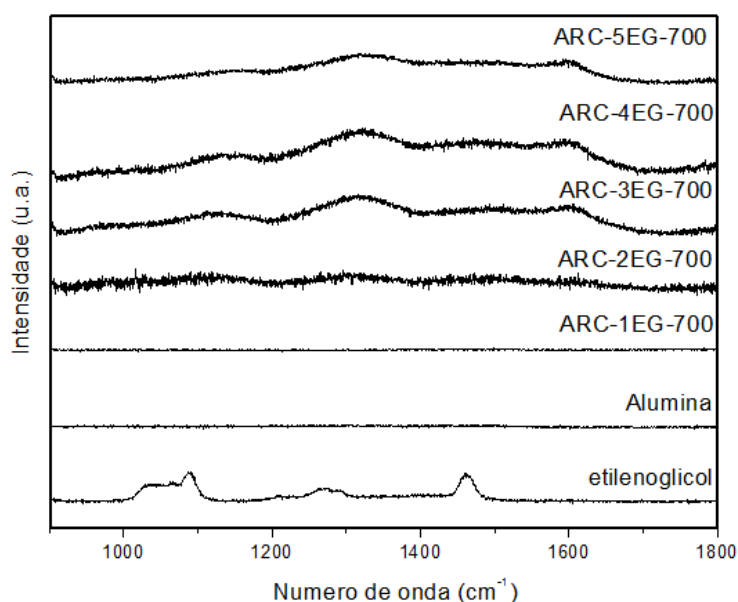


Figura 22 Espectro Raman das amostras da “Familia 2”, γ -alumina e Etilenoglicol

Analisando-se a Figura 22, é possível observar que as bandas D e G, referidas anteriormente, só começam a ser visíveis a partir da amostra que contém 3 monocamadas teóricas de carbono. As amostras com um número inferior de monocamadas apresentam um espectro semelhante ao da γ -alumina. Para uma análise comparativa foi representado também o espectro do etilenoglicol, que permite concluir que após a etapa de carbonização este composto não está mais presente.

As bandas da amostra ARC-2EG-700, podem ter sido mascaradas devido à existência de fluorescência no espectro das amostras. Os espectros com um número superior de monocamadas apresenta uma banda D com intensidade significativa, o que representa desordem na rede cristalina.

3.1.2.3 Fisissorção de N₂

As propriedades texturais da alumina e dos diversos suportes preparados estão listados na seguinte Tabela 12:

Tabela 12- Tabela de resultados das análises B.E.T. às amostras ARC-XEG-700 (X=1, 2, 3, 4 e 5) e γ -alumina

Amostra	Área Específica B.E.T. (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
ARC-5EG-700	143	0.60	138
ARC-4EG-700	134	0,58	136
ARC-3EG-700	142	0,56	131
ARC-2EG-700	154	0,61	131
ARC-1EG-700	152	0,62	132
γ -Alumina	164	0,65	129

Neste estudo, tal como no estudo da variação da temperatura de carbonização, foi considerado um erro experimental de 10 % em relação à amostra padrão da γ -alumina,

onde as amostras com área específica dentro do intervalo 148-180 m² g⁻¹ eram consideradas idênticas enquanto as amostras com áreas específicas fora deste intervalo eram consideradas diferentes da amostra padrão. Um vez que as amostras ARC-5EG-700, ARC-4EG-700 e ARC-3EG-700 têm valores de áreas específicas fora do intervalo referido, apresentando valores inferiores aos da amostra padrão, deduz-se que houve um bloqueio e/ou entupimentos parcial dos poros.

A seguinte figura, representa a isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂, da amostra ARC-1EG-700, os gráficos das restantes amostras apresentam um comportamento idêntico e encontram-se no Anexo 4.

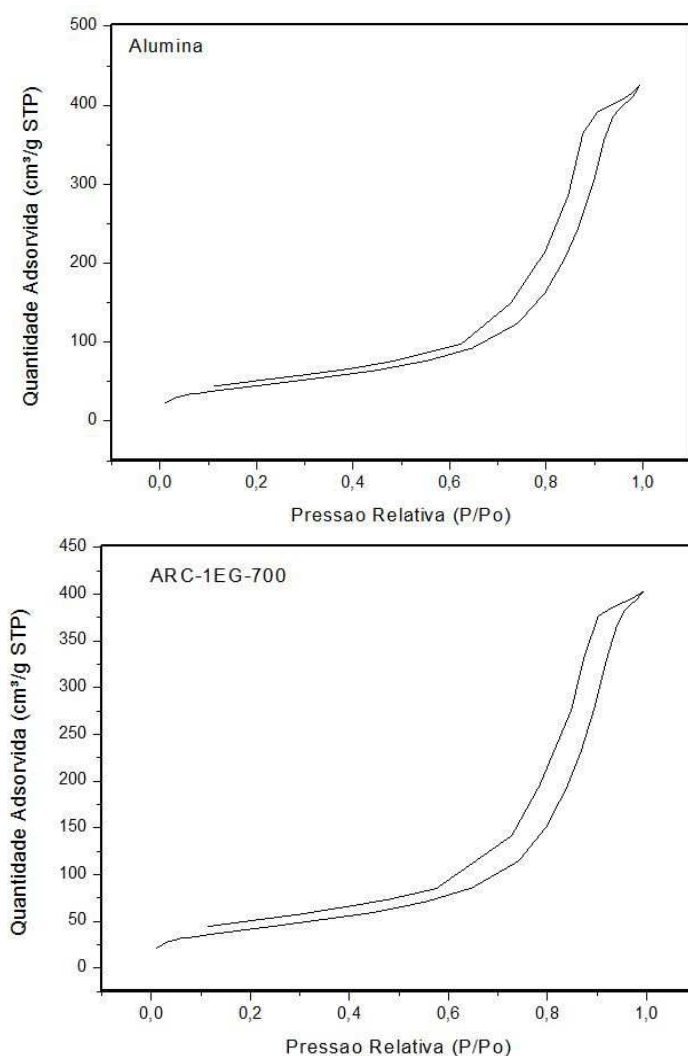


Figura 23- Isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras de γ -alumina e ARC-1EG-700

Como é possível observar o suporte ARC-1EG-700 apresenta uma isotérmica muito semelhante à obtida para a γ -alumina, o que indica que a estrutura original dos poros da γ -alumina foi preservada mesmo após o revestimento parcial da superfície com uma camada teórica de carbono. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por (Alvarenga, 2013; Lin et al., 2005; Zheng et al., 2008).

3.1.2.4 Espetroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS de CO_2)

Sabe-se que o CO_2 adsorvido na superfície da alumina forma carbonatos, mas tal não ocorre na superfície do carvão. Assim, esta técnica foi usada para verificar se o aumento do número de monocamadas teóricas de carbono conduziria ao desaparecimento das bandas de carbonato, indicando assim um recobrimento total da superfície da alumina. Para isso a adsorção de CO_2 foi realizada à temperatura ambiente e numa região compreendida entre os 2000 a 1000 cm^{-1} do espectro como se pode verificar no seguinte gráfico (Figura 24).

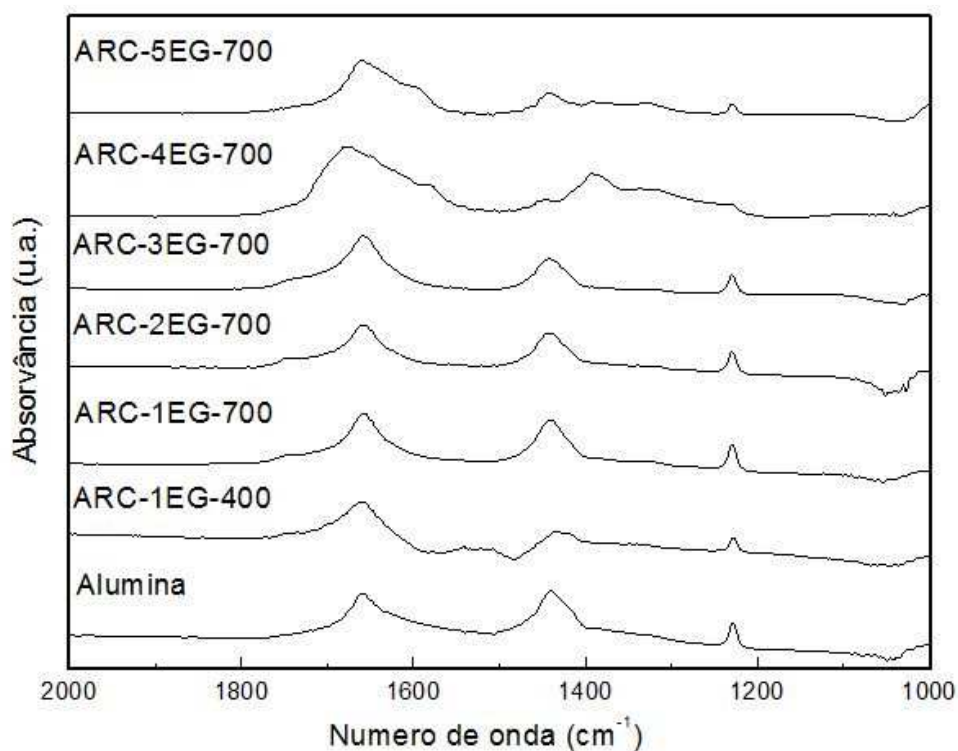


Figura 24- Gráfico representativo da análise DRIFTS às amostras ARC-5EG-700, ARC-4EG-700, ARC-3EG-700, ARC-2EG-700, ARC-1EG-700, ARC-1EG-400 e γ -alumina

A análise dos espectros permite verificar que a adsorção de CO_2 sobre a alumina dá origem a bandas na região do infravermelho localizadas próximas a 1250, 1440 e 1652 cm^{-1} , as quais são atribuídas à vibração e flexão da ligação C-OH, à deformação axial simétrica do CO ($\nu_s\text{CO}$) e à deformação axial assimétrica do CO ($\nu_{as}\text{CO}$) de espécies de bicarbonato, respetivamente. Neste caso, as espécies de bicarbonato são formadas a partir da interação entre o CO_2 e os centros nucleófilos na superfície da alumina (Visconti et al., 2009).

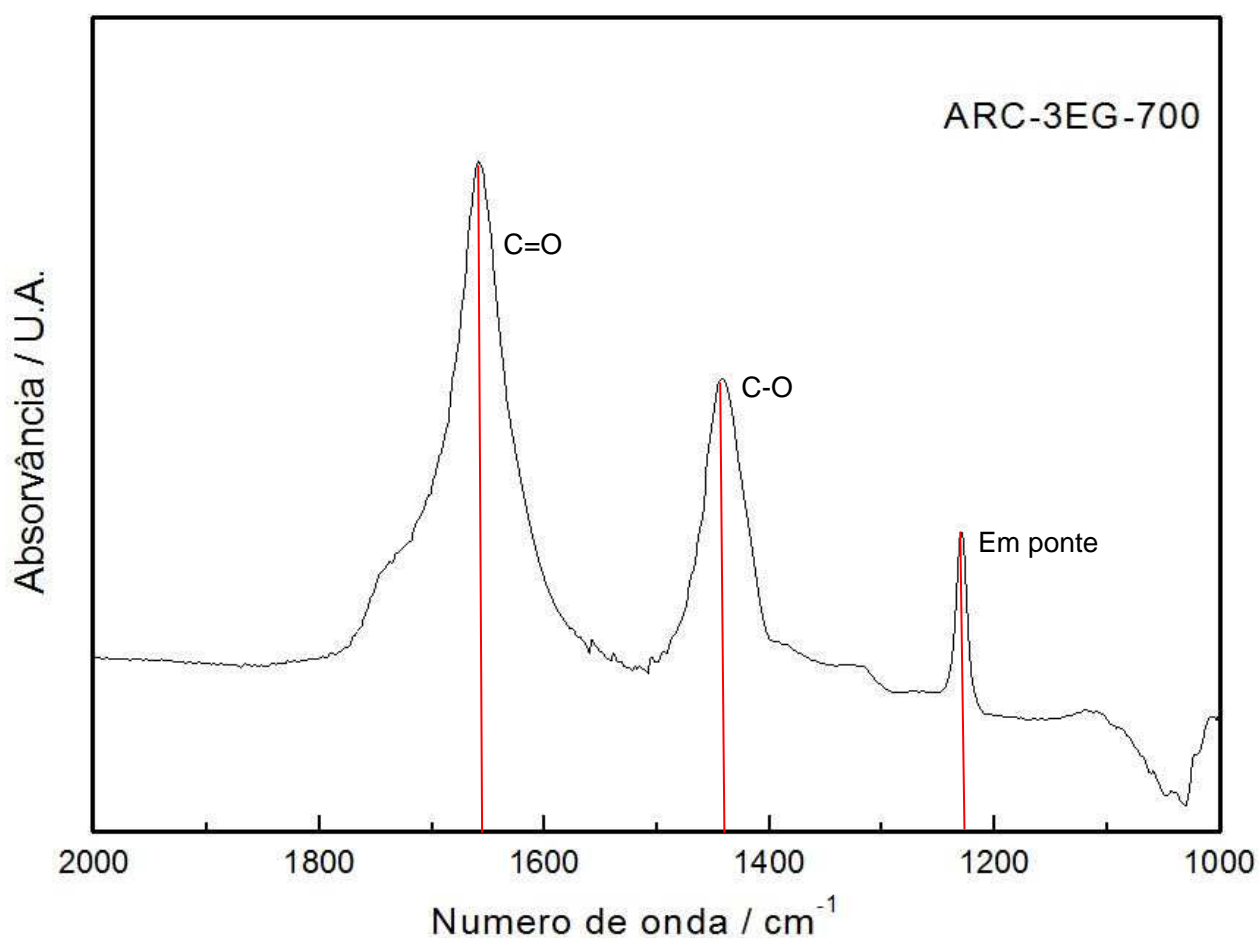


Figura 25 Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-3EG-700, com as bandas e respetivos grupos funcionais identificados.

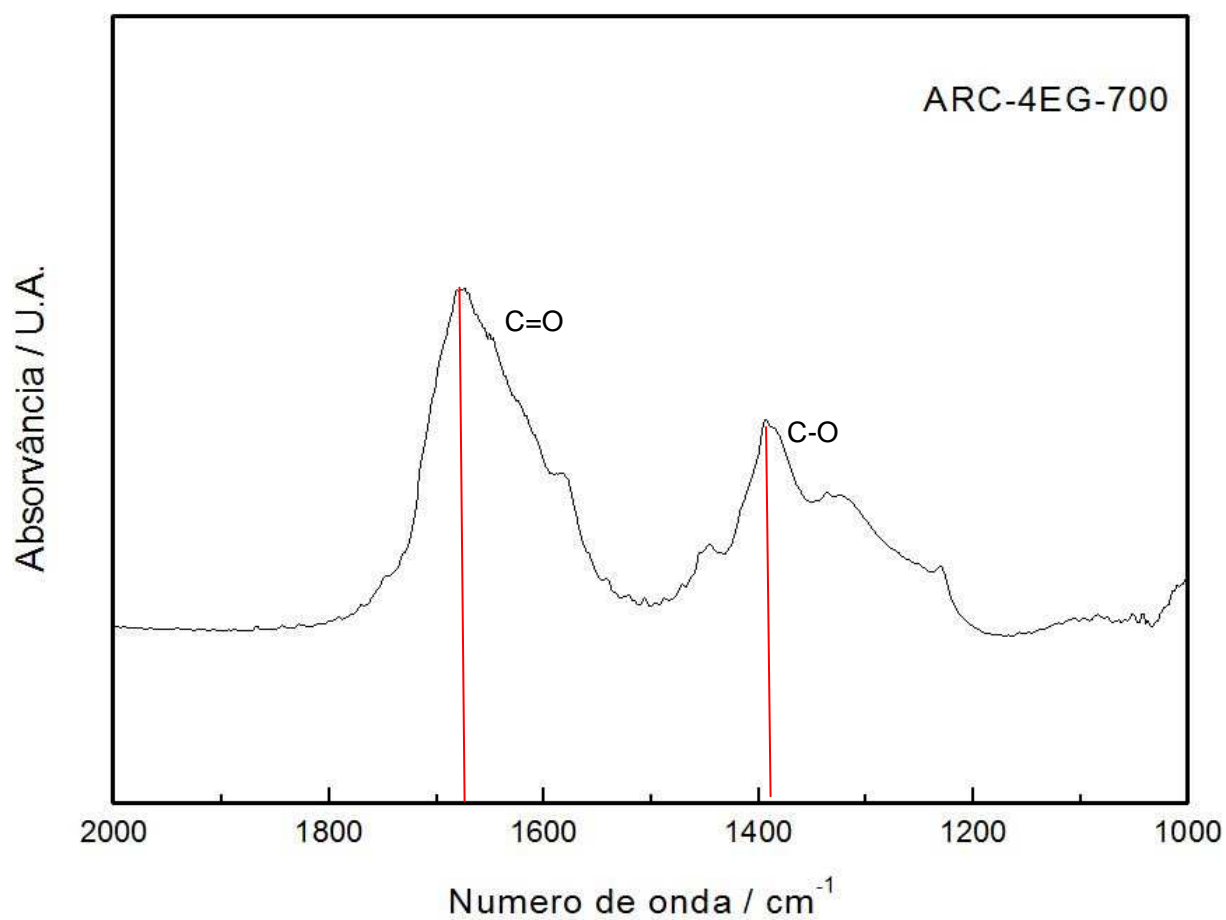


Figura 26- Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-4EG-700, com as bandas e respectivos grupos funcionais identificados.

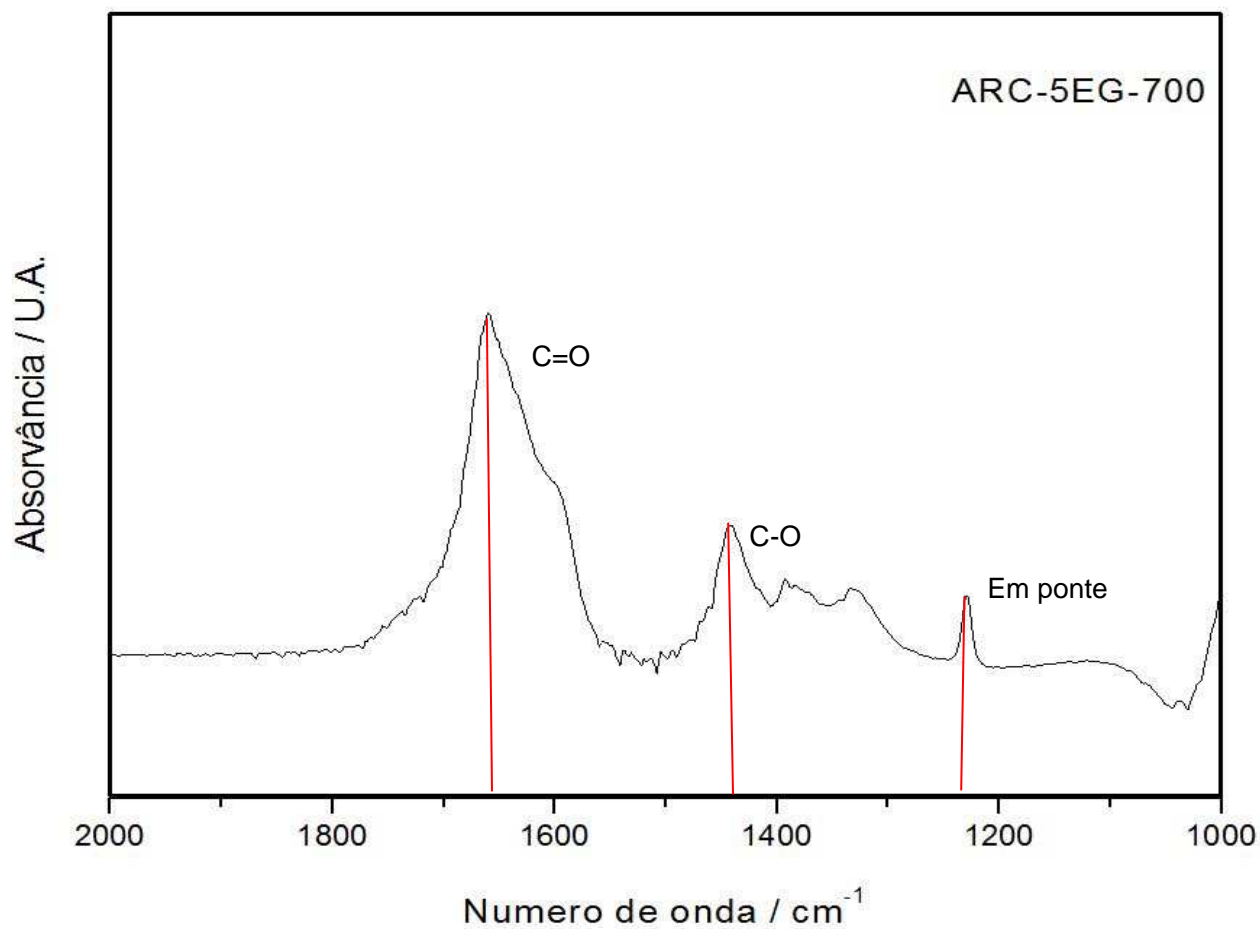


Figura 27- Gráfico representativo da análise DRIFTS da amostra ARC-5EG-700, com as bandas e respectivos grupos funcionais identificados.

Como é possível observar nos gráficos anteriores (Figuras 25-27), todos os espectros das amostras analisadas apresentam as bandas características das espécies do tipo de carbono adsorvidas em γ -alumina. Estes resultados indicam que a alumina não está totalmente recoberta pelo carbono pois caso estivesse, as bandas do carbonato teriam desaparecido.

3.1.2.5 Dessorção a temperatura programada (DTP_{He})

Com o objetivo de caracterizar as propriedades superficiais do carbono depositado sobre a γ -alumina efetuou-se um estudo que consistiu na utilização do método de decomposição térmica a temperatura programada.

Foi adotada a determinação dos picos de TPD atribuída por (Figueiredo e Pereira, 2010), para identificar os grupos específicos existentes na ARC em função da sua temperatura de decomposição.

Como se pode observar na Figura 28, a formação de CO₂ a baixas temperaturas está associada à decomposição de funções do tipo ácido carboxílico, e/ou latonas. A mais altas temperaturas a decomposição de espécies oxigenadas superficiais, do tipo fenol, carbonilo e quinona, leva à formação de CO, Figura 29. Os anidridos originam a formação tanto de CO quanto de CO₂ a temperaturas entre 400 e 600 °C.

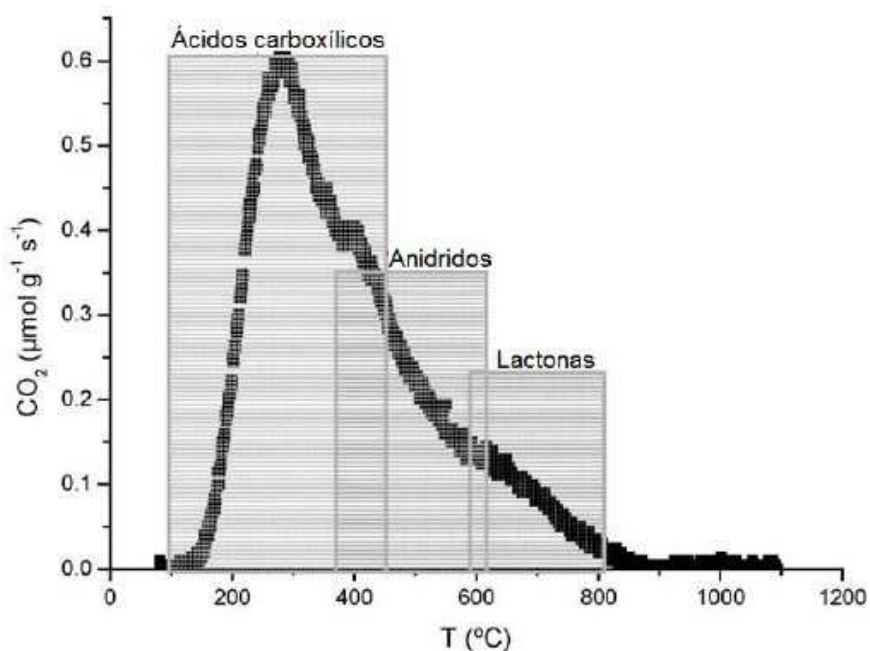


Figura 28- Evolução da formação de CO₂ a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado Figueiredo and Pereira, 2010)

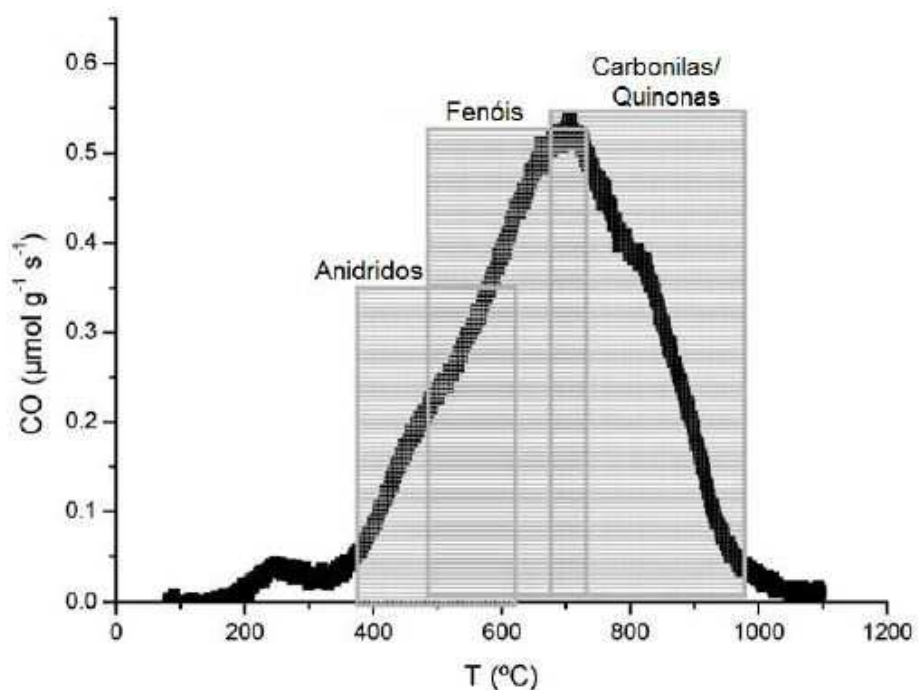


Figura 29- Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados (Adaptado Figueiredo and Pereira, 2010).

A decomposição a temperatura programada dos suportes ARC-XEG-700 foi efetuada em atmosfera inerte (He) analisando os gases de exaustão por espectrometria de massas em linha de forma a verificar a natureza dos grupos superficiais oxigenados presentes das ARC.

Os perfis de formação de CO e CO₂ observados durante a decomposição térmica das amostras ARC-XEG-700 sob corrente de hélio estão representados nas seguintes Figuras 30 a 34.

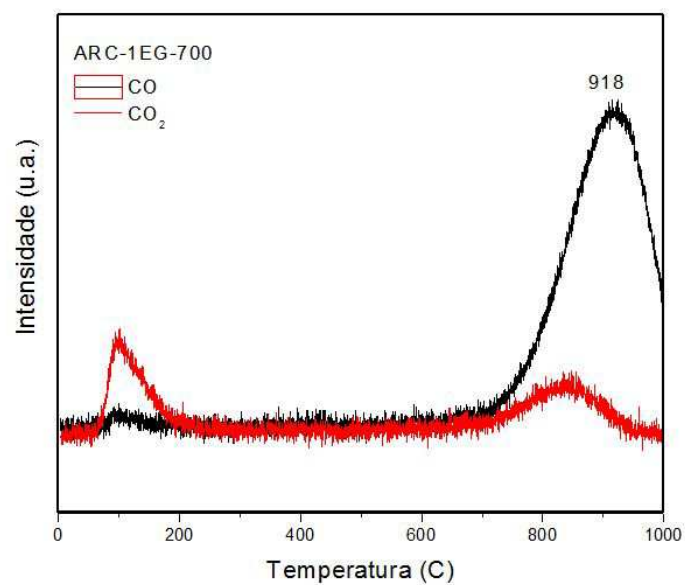


Figura 30- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-1EG-700 sob fluxo de He

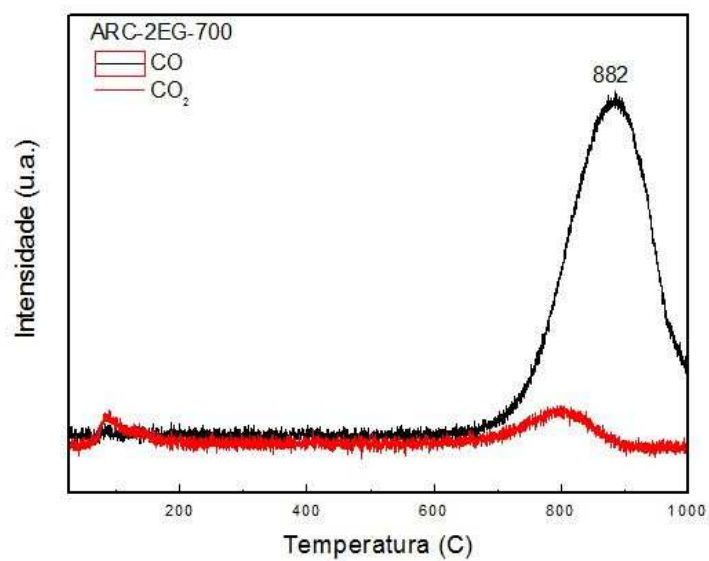


Figura 31- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-2EG-700 sob fluxo de He

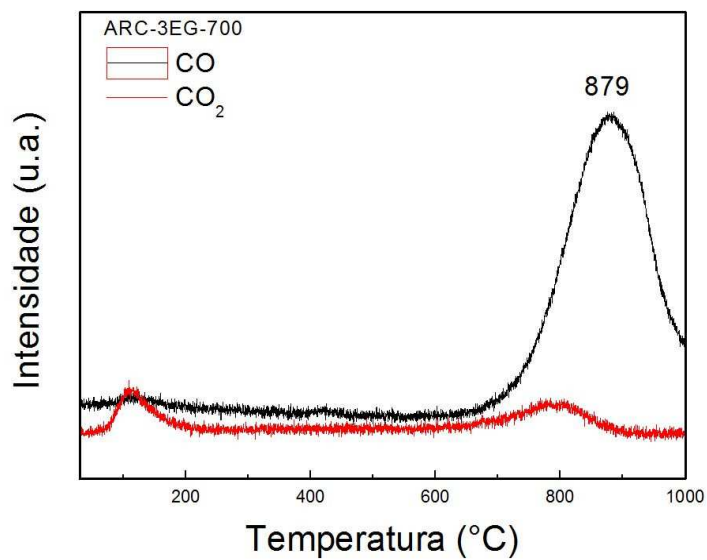


Figura 32- Perfil de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-3EG-700 sob fluxo de He

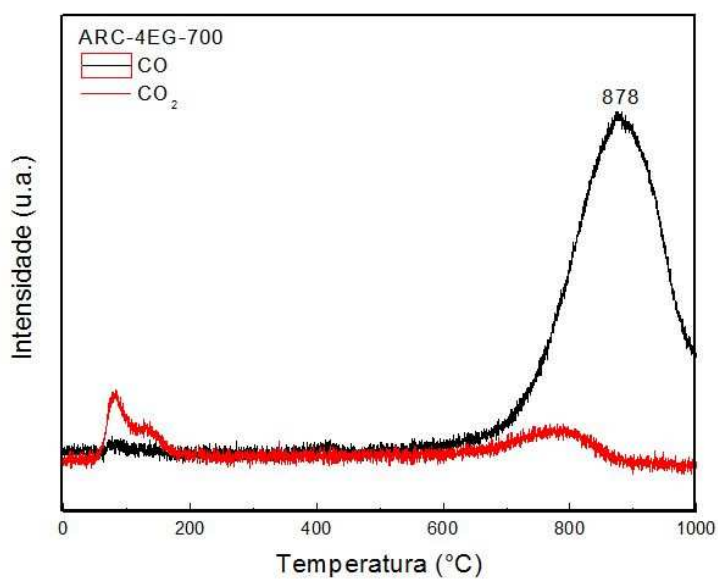


Figura 33 Perfil de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-4EG-700 sob fluxo de He

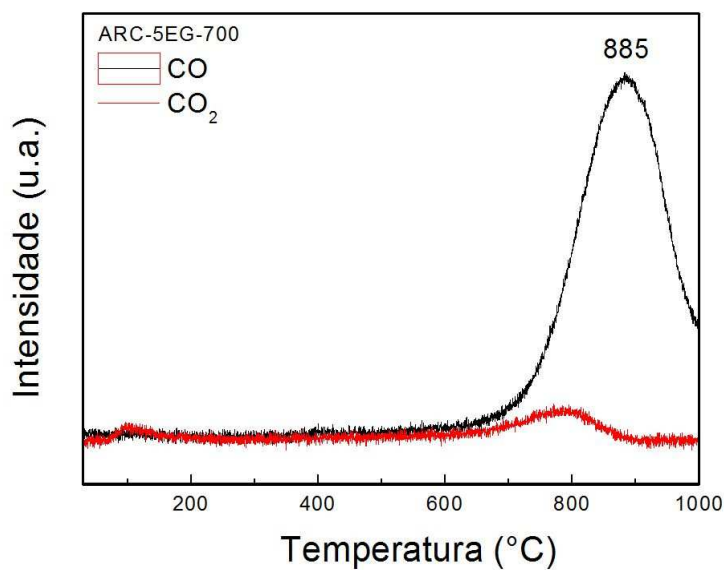


Figura 34 Perfil de formação de CO (linha preta) e CO₂ (linha vermelha) durante a decomposição térmica a temperatura programada da amostra ARC-5EG-700 sob fluxo de He

A análise das figuras anteriores mostra que todas as amostras apresentam evolução de CO₂ a baixas temperaturas e um pouco de CO na região de altas temperaturas. Enquanto o pico de CO₂ provavelmente está associado à adsorção dessa molécula devido à exposição das amostras à atmosfera, o pico de formação de CO está associado à decomposição de carbonilos/quinonas. Assim, pode-se concluir que a carbonização do etilenoglicol a 700 °C conduz à formação de carbono que apresenta carbonilos/quinonas (grupos básicos).

3.2 Caracterização das amostras contendo molibdénio

Como já foi referido depois da caracterização dos suportes preparados, foi efetuada a impregnação do sal de heptamolibdato de amónia tetrahidratado aos suportes e depois de calcinados a 500 °C sob corrente de hélio ou ar, obtiveram-se os catalisadores designados por MoO₃/ARC-XEG-700 e MoO₃/γ-alumina, respetivamente.

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difractogramas de raios X apresentados na Figura 35, são relativos às amostras obtidas após a etapa de calcinação do sal de molibdénio. Como é possível observar os espetros das amostras preparadas, mesmo após a adição do óxido metálico continuam a apresentar somente os picos de difração característicos da γ-alumina comercial, o que indica que o tamanho das partículas de MoO₃ é provavelmente menor do que o limite de deteção do aparelho (<2 nm). Assim, é possível concluir que baixos teores de molibdénio (10 % m/m) e elevados valores de área específica do suporte, proporcionaram uma boa dispersão do óxido metálico. Conclusão idêntica foi verificada por (Alvarenga, 2013), na sua dissertação.

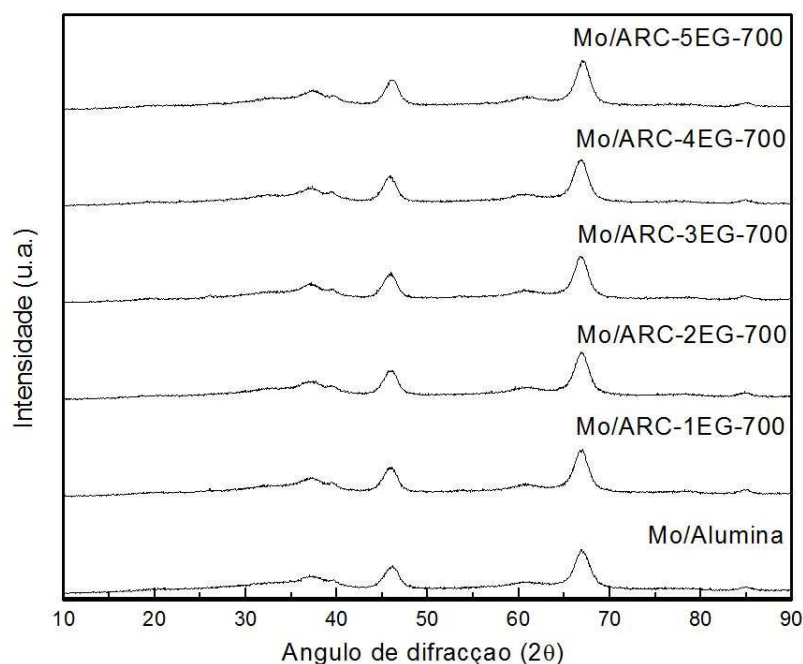


Figura 35- Difractogramas de raios X das amostras Mo/γ-Alumina, Mo/ARC-XEG-700 (X=1,2,3,4,5).

3.3 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica é a etapa fundamental desta investigação. Os catalisadores preparados neste trabalho à base de óxido de molibdénio (MoO_3) e suportados em γ -alumina ou em ARC-XEG-700 foram testados numa reação de hidrodessulfurização do tiofeno, sempre tendo em conta para termos comparativos os resultados obtidos por (Alvarenga, 2013), e o procedimento experimental descrito na secção 2.3.6, com a exceção da temperatura do saturador que foi mantida a 19 °C.

Nas condições de trabalho, os principais produtos da reação detetados foram o butano, 2-trans-buteno, buteno, 2-cis-buteno, o tetra-hidrotiofeno e o tiofeno não convertido. Porém, foi possível detetar em pequenas quantidades outros compostos como por exemplo: metano, etano, eteno propano, propeno e iso-buteno.

A atividade das amostras da “Família 2” é apresentada na Tabela 13 e para fins de comparação foi incluída a atividade do catalisador suportado em alumina.

Tabela 13- Atividade dos catalisadores preparados Mo/ARC-XEG-700 e Mo/ γ -alumina

Amostra	Atividade ($\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)			
	260 °C	280 °C	300 °C	320 °C
Mo/Alumina	3.66E-06	5.10E-06	7.36E-06	1.03E-05
Mo/ARC-1EG-700	3.16E-06	5.33E-06	7.88E-06	1.15E-05
Mo/ARC-2EG-700	3.25E-06	4.63E-06	6.83E-06	1.01E-05
Mo/ARC-3EG-700	3.30E-06	4.80E-06	7.18E-06	1.05E-05
Mo/ARC-4EG-700	2.88E-06	4.09E-06	5.87E-06	8.38E-06
Mo/ARC-5EG-700	3.38E-06	5.04E-06	7.57E-06	1.04E-05

Como é possível observar da análise da Tabela 13, as atividades dos catalisadores Mo/ARC-XEG-700 na reação de hidrodessulfurização do tiofeno são praticamente iguais à atividade do catalisador Mo/ γ -alumina, para todas as temperaturas usadas.

Aplicando a equação de Arrhenius (Equação 3.1) aos pontos experimentais da Tabela 13, foi possível determinar a energia de ativação da reação de HDS do tiofeno para todos os catalisadores estudados, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 14.

$$\ln(-r_a) = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

$-r_a$ = Constante de velocidade (s^{-1});

E_a = Energia de activação ($kJ\ mol^{-1}$);

R = Constante dos gases perfeitos ($kJ\ mol^{-1}K^{-1}$);

T = Temperatura (K),

k_0 = Constante de Arrhenius (s^{-1}).

Tabela 14- Energia de ativação dos catalisadores preparados Mo/ARC-XEG-700 e Mo/ γ -alumina

Amostra	Ea (kJ mol ⁻¹)
Mo/Alumina	46
Mo/ARC-1EG-700	56
Mo/ARC-2EG-700	50
Mo/ARC-3EG-700	51
Mo/ARC-4EG-700	47
Mo/ARC-5EG-700	50

Analisando os valores de energia de ativação, observa-se que todos os catalisadores preparados apresentam valores próximos entre si e dentro da mesma ordem de grandeza. Este facto indica que os mecanismos reacionais são os mesmos em

todos os catalisadores e que os diferentes teores de carbono incorporados à alumina não conduziram a nenhuma modificação da fase ativa.

Para calcular o erro associado às atividades das amostras repetiu-se a reação de HDS do tiofeno utilizando o catalisador de γ -alumina quatro vezes. Para esse cálculo considerou-se uma distribuição normal dos dados e um nível de confiança de 95 %, o que originou um erro associado à amostra que foi obtido pela multiplicação da constante 1,96 pelo desvio padrão, segundo (Schwaab e Pinto, 2007). Como se pode observar pela Figura 36 a atividade obtida em todas as amostras fica dentro do erro experimental calculado para o catalisador de Mo/ γ -alumina. Este resultado confirma que todos os catalisadores suportados por ARC têm o mesmo desempenho que o catalisador suportado apenas por alumina.

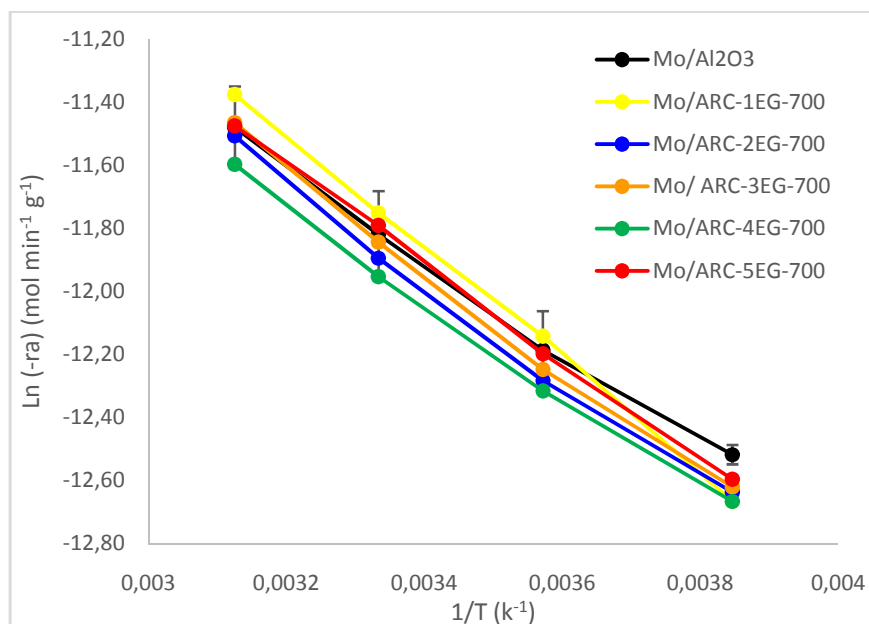


Figura 36- Taxa de reação dos catalisadores preparados tendo em conta o erro da taxa de reação do catalisador de alumina

A natureza do carbono gerado na carbonização é, provavelmente, bastante diferente da natureza daquele gerado a partir da sacarose (Alvarenga, 2013). Visto que um poliol possui apenas dois átomos de carbono em cada molécula e dois grupos hidroxilo, é esperado que um dos grupos hidroxilo forme ligação com a superfície da alumina, enquanto o outro fica livre para formar outras ligações. É possível que o problema principal de não terem sido formadas multicamadas uniformes de carbono e do catalisador não ter tido uma atividade esperada seja devido à natureza hidrofóbica da ARC. Assim, concluindo-se que o ponto fulcral deste estudo é a natureza do carbono

utilizado como ponto de partida. Sendo assim, analisou-se a hidrofobicidade das ARC, visto ser um estudo possivelmente esclarecedor.

Para esse estudo foi feito um rápido teste que consistiu na deposição de uma gota de água sobre a superfície de uma ARC. Depois dessa deposição e mesmo após vários minutos, observou-se uma gota nítida e visivelmente separada do suporte, isto é, a gota introduzida não penetrou nos poros da ARC conforme pode ser observado nas Figuras 37 e 38.



Figura 37- Impregnação de uma gota de água na superfície de uma ARC

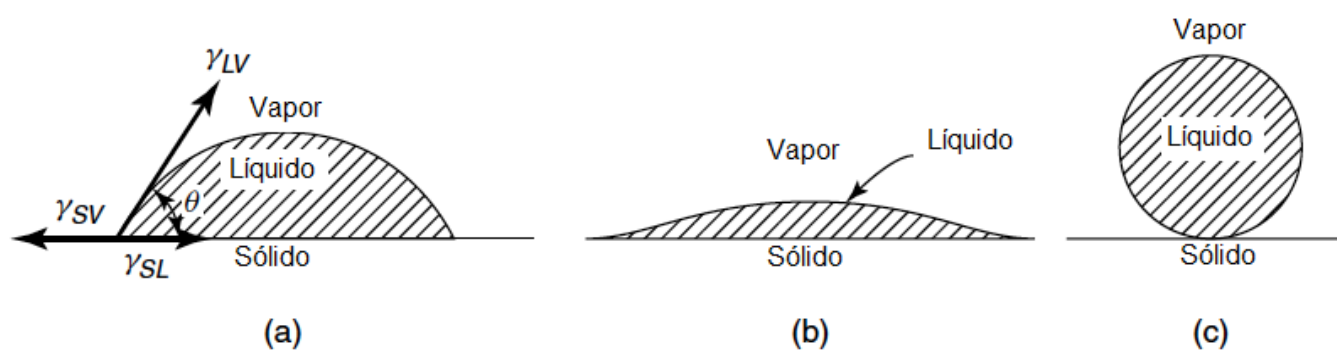


Figura 38- Interação de uma gota de líquido com uma superfície sólida: (a) molha parcialmente a superfície ($0^\circ < \theta < 180^\circ$), (b) molha totalmente a superfície ($\theta \approx 0^\circ$) e (c) não molha a superfície ($\theta = 180^\circ$) (Ralls et al., 1976).

Assim sendo, conclui-se que a natureza da fonte de carbono utilizada para a deposição de multicamadas de carbono sobre a superfície da alumina tem uma importância fundamental na preparação de ARC. O etilenoglicol não é uma boa fonte de carbono pois faz com que o suporte adquira uma natureza hidrofóbica devido à presença essencialmente de grupos básicos na superfície do carvão. Consequentemente a solução de molibdênio usada durante a impregnação não tem a capacidade de molhar totalmente a superfície o que resulta numa dispersão baixa e partículas de grandes dimensões, sendo por isso reduzida a dispersão do catalisador no suporte.



Conclusão e Sugestões

4 Conclusão e Sugestões

Após o estudo efetuado e devido aos baixos desempenhos catalíticos obtidos pelos catalisadores preparados à base de sulfureto de molibdênio suportados em ARC, pode-se concluir que o etilenoglicol não é uma boa fonte de carbono devido à sua natureza.

A molécula de etilenoglicol conferiu um comportamento hidrofóbico à superfície da ARC o que diminuiu a dispersão e consequentemente a capacidade das moléculas de molibdênio de se dispersarem no suporte.

Foi fundamental o uso de técnicas de caracterização para o estudo do efeito da temperatura de carbonização e da quantidade de etilenoglicol impregnada na superfície da alumina, pois permitiram concluir que:

- Temperaturas inferiores a 700 °C não são suficientes para carbonizar o suporte impregnado com etilenoglicol;
- Uma impregnação de 1 e 2 monocamadas não foi suficiente para alterar minimamente a superfície da alumina;
- Uma impregnação de 3, 4 ou 5 monocamadas não foi suficiente para alterar os espectros de DRX e de Raman, porém foi suficiente para diminuir a área de superfície calculada a partir da fisissorção de N₂. No espectro de DRIFTS das amostras em questão não foi possível eliminar as bandas de carbonato características da γ -alumina como seria desejável para obter um recobrimento total da superfície.

Apesar do aumento significativo da quantidade de carbono impregnado não foi possível recobrir totalmente a superfície da γ -alumina, possivelmente devido à natureza da fonte de carbono utilizado.

Para trabalhos futuros, sugere-se em primeiro lugar o estudo aprofundado da razão do etilenoglicol ser uma má fonte de carbono, não sendo possível recobrir totalmente a superfície. Em segundo lugar sugere-se a realização de pré-tratamentos à ARC de modo a diminuir o seu comportamento hidrofóbico, como por exemplo os tratamentos realizados por (Lima, 2000; Oliveira, 2001), que utilizaram H₂, vapor de água e H₂O₂, mas porém, mantendo o etilenoglicol como fonte de carbono.



Bibliografia

5 Bibliografia

- Alvarenga, C., 2013. Alumina Recoberta Com Carbono Como Suporte De Catalisadores Em Reações De HDS. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- Babich, I. V, Moulijn, J.A., 2003. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams : a review 82, 607–631.
- Boorman, P.M., Chong, K., Kydd, R.A., Lewis, J.M., 1990. A comparison of alumina, carbon, and carbon-covered alumina as supports for Ni-Mo-F additives: Carbon deposition and model compound reaction studies. *J. Catal.* 128, 537–550.
- Brasil, N., Araújo, M., Sousa, E., 2011. Processamento de petróleo e gás. Rio de Janeiro.
- Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., 2003. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catal. Today* 86, 5–16. doi:10.1016/S0920-5861(03)00400-0
- Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., Diehl, F., 2005. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Appl. Catal. A Gen.* 278, 143–172. doi:10.1016/j.apcata.2004.10.012
- Copeland, J.R., Shi, X.-R., Sholl, D.S., Sievers, C., 2013. Surface interactions of C and C(3) polyols with γ -Al₂O₃ and the role of coadsorbed water. *Langmuir* 29, 581–93. doi:10.1021/la304074x
- Correia, P.B., 2011. Industrias Quimicas. Universidade Nova de Lisboa.
- Dietz, W.A., 1967. Response Factors For Gas Chromatographic Analyses. *J. Gas Chromatogr.*
- Eijssbouts, S., 2009. Hydrotreating Catalysts, in: Jong, K.P. (Ed.), *Synthesis of Solid Catalysts*. WILEY-VCH, Weinheim, pp. 301–328.
- Equipe Petrobras (Petrobras/Abastecimento), 2002. Curso de Formação de Operadores de refinaria, in: *Processos de Refino Adaptado Do Material Original de Elie Abadie*. Curitiba.
- Eveland, K., 2013. Fuel Quality Legislation | Integer Research [WWW Document]. URL <http://www.integer-research.com/legislation/fuel-quality-legislation/> (accessed 8.1.14).
- Fahim, M.A., Al-Sahhaf, T., Elkilani, A.S., 2011. Introdução ao Refino do Petróleo. Elsevier - Campus.
- Farag, H., Mochida, I., Sakanishi, K., 2000. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 194-195, 147–157. doi:10.1016/S0926-860X(99)00363-4
- Feitosa, L.F., 2011. Síntese e Avaliação Catalítica de Carbetos de Tungstênio (W₂C) para a Reação de HDS. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., 2010. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catal. Today* 150, 2–7. doi:10.1016/j.cattod.2009.04.010
- Flego, C., Arrigoni, V., Ferrari, M., Riva, R., Zanibelli, L., 2001. Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts. *Catal. Today* 65, 265–270. doi:10.1016/S0920-5861(00)00560-5
- Furimsky, E., 2008. *Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing*. RSC Publishing, Cambridge.
- Gurgel, P.D.A.A.D.N.A. (UFRN /D. E.Q., 2014. Refino de petróleo e petroquímica.
- He, S., Sun, C., Du, H., Dai, X., Wang, B., 2008. Effect of carbon addition on the Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 catalyst for long chain paraffin dehydrogenation to olefin. *Chem. Eng. J.* 141, 284–289. doi:10.1016/j.cej.2007.12.036
- Jirátová, K., Kraus, M., 1986. Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 21, 21–29.
- Jorge, G. da S.A., 2012. Redução da Temperatura de Síntese de Fosfeto de Níquel Suportado em Sílica Através da Adição de Baixos Teores de Metais Nobres. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Knudsen, K.G., Cooper, B.H., Topsøe, H., 1999. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl. Catal. A Gen.* 205–215.
- Legislação Brasileira, 2009. Evolução do Teor de Enxofre no Óleo Diesel e na Gasolina - Legislação Brasileira.
- Lima, A.L.S., 2000. Molibdênio Suportado em Alumina Recoberta com Coque como Catalisador de Hidrodessulfurização. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Lin, L., Lin, W., Zhu, Y.X., Zhao, B.Y., Xie, Y.C., Jia, G.Q., Li, C., 2005. Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics. *Langmuir* 21, 5040–6. doi:10.1021/la047097d
- Lobo, A.O., Martin, A.A., Antunes, E.F., Corat, E.J., 2005. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. *Rev. Bras. Apl. Vácuo* 24, 98–103.
- Lomba, A.C.S., 1999. Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento. Dissertação de Mestrado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Luo, S., He, S., Li, X., Sun, C., Seshan, K., 2014. Carbon covered alumina prepared by the pyrolysis of sucrose: A promising support material for the supported Pt-Sn bimetallic dehydrogenation catalysts. *Catal. Today* 234, 295–300. doi:10.1016/j.cattod.2014.02.010
- Marcos, K.N.P., 2008. Área específica , morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores Área específica , morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- Mariano, J.B., 2001. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.
- Moss, R.L., 1976. Preparation and Characterization of Supported Metal Catalysts, in: Anderson, R.B., Dawson, P.T. (Eds.), *Experimental Methods in Catalytic Research, Preparation and Examination of Practical Catalysts*. pp. 43–94.
- Okamoto, Y., Ochiai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T., 2003. Preparation of Co–Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the study of the effects of catalyst preparation. *J. Catal.* 217, 12–22. doi:10.1016/S0021-9517(03)00029-0
- Oliveira, V.G.M., 2001. Aplicação de Alumina Recoberta por Coque como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Palcheva, R., Dimitrov, L., Tyuliev, G., Spojakina, a., Jiratova, K., 2013. TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity. *Appl. Surf. Sci.* 265, 309–316. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.001
- Ralls, K.M., Courtney, T.H., Wulff, J., 1976. *Introduction to Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc.
- Rana, M., Ramirez, J., Gutierrezalejandro, a, Ancheyta, J., Cedeno, L., Maity, S., 2007. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *J. Catal.* 246, 100–108. doi:10.1016/j.jcat.2006.11.025
- Rinaldi, N., Al-Dalama, K., Kubota, T., Okamoto, Y., 2009. Preparation of Co–Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition. *Appl. Catal. A Gen.* 360, 130–136. doi:10.1016/j.apcata.2009.03.006
- Satterfield, C.N., 1980. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill Inc.,US, New York, USA.
- Schwaab, M., Pinto, J.C., 2007. Análise de Dados Experimentais I, Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. COPPE/UFRJ, Escola Piloto em Engenharia Química, Rio de Janeiro.
- Song, C., 2003. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today* 86, 211–263. doi:10.1016/S0920-5861(03)00412-7
- Song, C., Ma, X., 2003. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B Environ.* 41, 207–238. doi:10.1016/S0926-3373(02)00212-6
- Sousa, L.A. de, 2009. Hidrotratamento do Óleo de Girassol Utilizando Carvão de Molibdênio Suportado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Sousa, R.B., 2003. Alumina Recoberta por Carbono: Síntese a partir da Pirólise do Metano e Uso como Suporte de Catalisadores de Hidrotratamento. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- Thomas, J., Thomas, W., 1997. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- Topsøe, H., Clausen, B.S., F.E., M., 1996. Hydrotreating Catalysis- Science and Technology. Springer Berlin Heidelberg, Berlin.
- Topsøe, H., Clausen, B.S., 1986. Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts 25, 273–293.
- Trejo, F., Rana, M.S., Ancheyta, J., Rueda, A., 2012. Hydrotreating catalysts on different supports and its acid–base properties. Fuel 100, 163–172. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.026
- Visconti, C.G., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., Zennaro, R., Finocchio, E., 2009. Fischer–Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas. Appl. Catal. A Gen. 355, 61–68. doi:10.1016/j.apcata.2008.11.027
- Vissers, J.P.R., Mercx, F.P.M., Bouwens, S.M.A.M., Beer, V.H.J., Prins, R., 1988. Carbon-Covered Alumina as a Support for Sulfide Catalysts '. J. Catal. 302, 291–302.
- Wang, Y., Lin, L., Zhu, B.S., Zhu, Y.X., Xie, Y.C., 2008. Different dispersion behavior of glucose and sucrose on alumina and silica surfaces. Appl. Surf. Sci. 254, 6560–6567. doi:10.1016/j.apsusc.2008.04.022
- Wefers, K., Misra, C., 1987. Oxides and hydroxides of aluminum. Alcoa Tech. Pap. 54–59.
- Youtsey, K.J., Holt, W.C., Carnahan, R.D., Spielberg, D.H., 1977. Method of Forming a Conducting Material for a Conducting Device. 4018943.
- Zheng, M., Shu, Y., Sun, J., Zhang, T., 2007. Carbon-covered Alumina: A Superior Support of Noble Metal-like Catalysts for Hydrazine Decomposition. Catal. Letters 121, 90–96. doi:10.1007/s10562-007-9300-9
- Zheng, Shu, Y., Sun, J., 2008. Carbon-Covered Alumina: A superior Support of Noble Metal-like Catalysts for Hydrazine decomposition, in: Catalysis Letters. Springer US, pp. 90–96.



Anexos

6 Anexos

6.1 Anexo 1

Tabela 15 Legislação Brasileira relativa aos níveis máximos de enxofre no óleo diesel

Data	Legislação	Enxofre máximo (ppm)			
29/11/1955	Resolução CNP nº5	10000			
12/03/1963	Resolução CNP nº3	10000			
09/03/1976	Resolução CNP nº4	13000 (*)			
22/01/1980	Resolução CNP nº7	13000 (*)			
20/12/1993	Portaria DNC nº28	A	B	D	
		10000	5000	10000	
23/03/1996	Portaria DNC nº9	A	B	C	D
		10000	5000	3000	10000
04/08/1997	Portaria DNC nº32	A	B	C	D
		10000	5000	3000	2000
27/12/2001	Portaria ANP nº310	Metropolitano		Interior	
		2000		3500	
22/03/2005	Portaria ANP nº310 (Resolução ANP nº12)	S500	Metropolitano		Interior
		500	2000		3500
17/07/2006	Resolução ANP nº15	Metropolitano		Interior	
		500		2000	
16/10/2007	Resolução ANP nº32	50 (Fase P7-S50)			
24/12/2008	Resolução ANP nº15 (Resolução ANP nº41)	Metropolitano		Interior	
		500		1800	
14/10/2009	Resolução ANP nº31	10 (Fase P7-S50)			
16/12/2009	Resolução ANP nº42	Óleo diesel A/B S50	Óleo diesel A/B S500	Óleo diesel A/B S1800	
		50	500	1800	

(*)Flexibilizado provisoriamente tendo em vista a crise do petróleo de 1973 e a necessidade de garantir o abastecimento nacional.

(Legislação Brasileira, 2009)

6.2 Anexo 2

6.2.1 Cálculo teórico do volume de etilenoglicol necessário para a formação de uma monocamada de carbono

As concentrações de etilenoglicol empregadas na preparação de diferentes sistemas de etilenoglicol/ γ -alumina foram determinadas considerando a área ocupada por um átomo de carbono. Sabe-se que o raio atômico do carbono (r_c) é igual a $9,1 \times 10^{-11}$ m. Então a área ocupada por um átomo de carbono (A_c) é dada por:

$$A_c = \pi * r_c^2 \quad \text{Equação 6.1}$$

O número de átomos de carbono necessários para a formação de uma monocamada de carbono (X) é calculado através da seguinte equação, considerando a área específica (S_g) da alumina comercial cedida pela BASF para realização das experiências de $172 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

$$X = \frac{S_g}{A_c} \quad \text{Equação 6.2}$$

Pelo número de avogadro (N_A) igual a $6.02 \times 10^{+23}$ converte-se o nº de átomos por grama de suporte para nº de moles por grama de suporte.

Tendo em conta a massa molar ($62,7 \text{ g mol}^{-1}$) e a massa específica do etilenoglicol (1.11 g cm^{-3}), o número de átomos de carbono (2) calculou-se a massa necessária de etilenoglicol por grama de suporte e respetivo volume, tendo em conta a pureza do reagente.

6.3 Anexo 3

6.3.1 Cálculo teórico da quantidade de molibdénio necessária para impregnar em cada amostra.

Para calcular a quantidade necessária de molibdénio para impregnar em cada ARC teve-se em consideração a área de superfície de cada amostra determinada pela análise de fisissorção de N_2 (m^2g^{-1}), que cada nm^2 de amostra necessita de 3 átomos de molibdénio.

$$Y = \frac{N^{\circ} \text{ átomos}}{g} = \frac{3}{S_g}; S_g = nm^2 \quad \text{Equação 6.3}$$

Multiplicando esse valor pela massa molar (95.94 g mol^{-1}) do molibdénio e aplicando a seguinte equação tendo em conta a massa molar (1236 g mol^{-1}) do sal heptamolibdato ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$):

$$\frac{\text{Massa de sal}}{g} = \frac{MM_{\text{heptamolibdato}} * Y}{7 * MM_{\text{molibdénio}}} \quad \text{Equação 6.4}$$

Assim, obtém-se a massa de sal necessária para obter 3 átomos de molibdénio por nm^2 .

6.4 Anexo 4

6.4.1 Isotérmicas de adsorção/dessorção

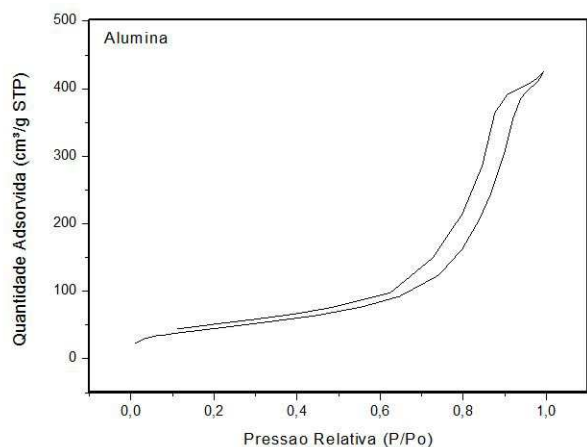


Figura 39 Isotérmica de adsorção de N_2 da amostra de γ alumina

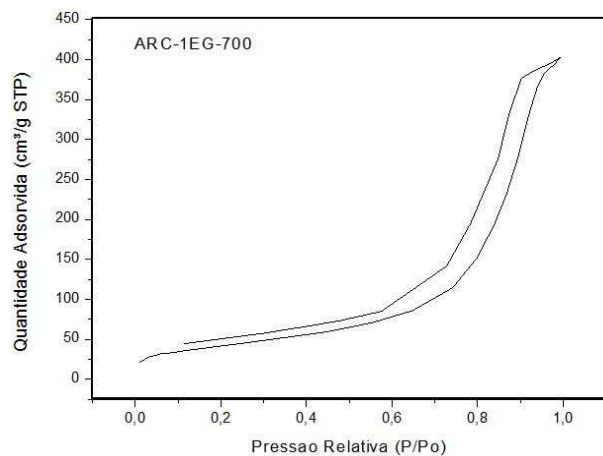


Figura 41- Isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 da amostra ARC-3EG-700

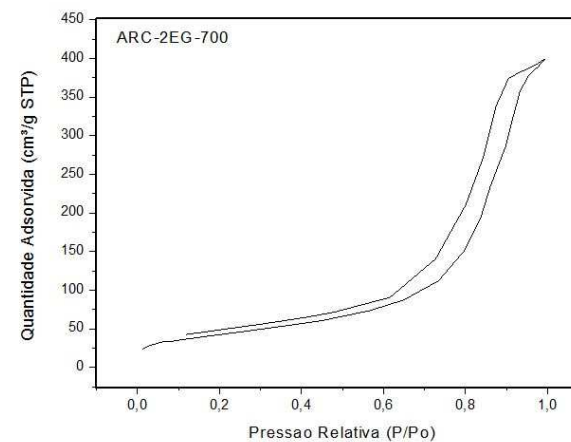


Figura 42 Isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 da amostra ARC-2EG-700

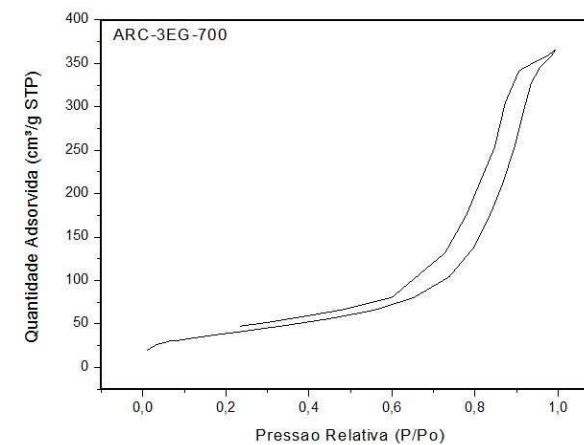


Figura 40- Isotérmica de adsorção/dessorção de N_2 da amostra ARC-1EG-700

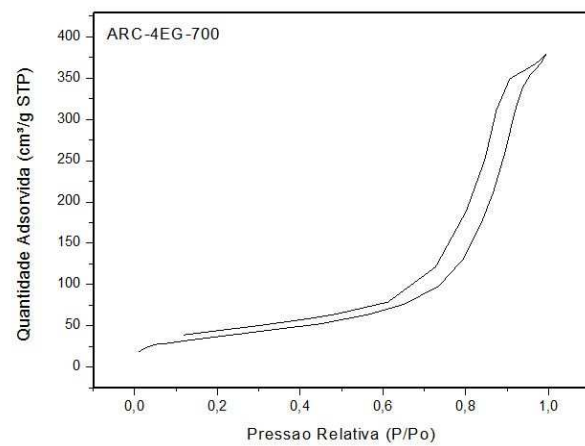


Figura 43- Isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ da amostra ARC-4EG-700

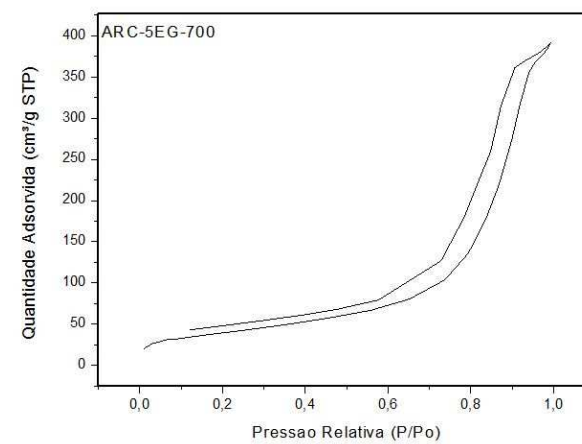


Figura 44- Isotérmica de adsorção/dessorção de N₂ da amostra ARC-5EG-700

6.5 Anexo 5

6.5.1 Mo/Al₂O₃

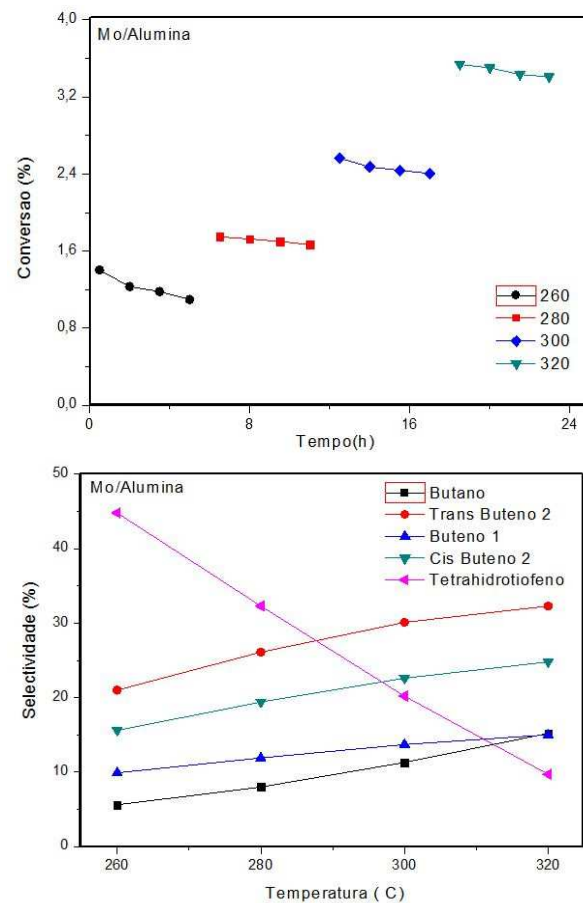


Figura 45- Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ γ -alumina

6.5.2 Mo/ARC-1EG-700

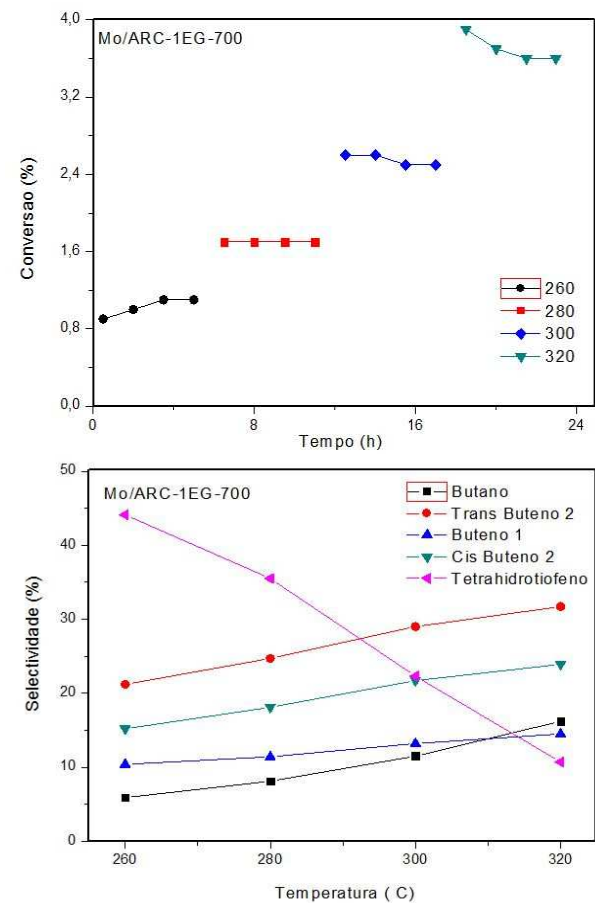


Figura 46 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-1EG-700

6.5.3 Mo/ARC-2EG-700

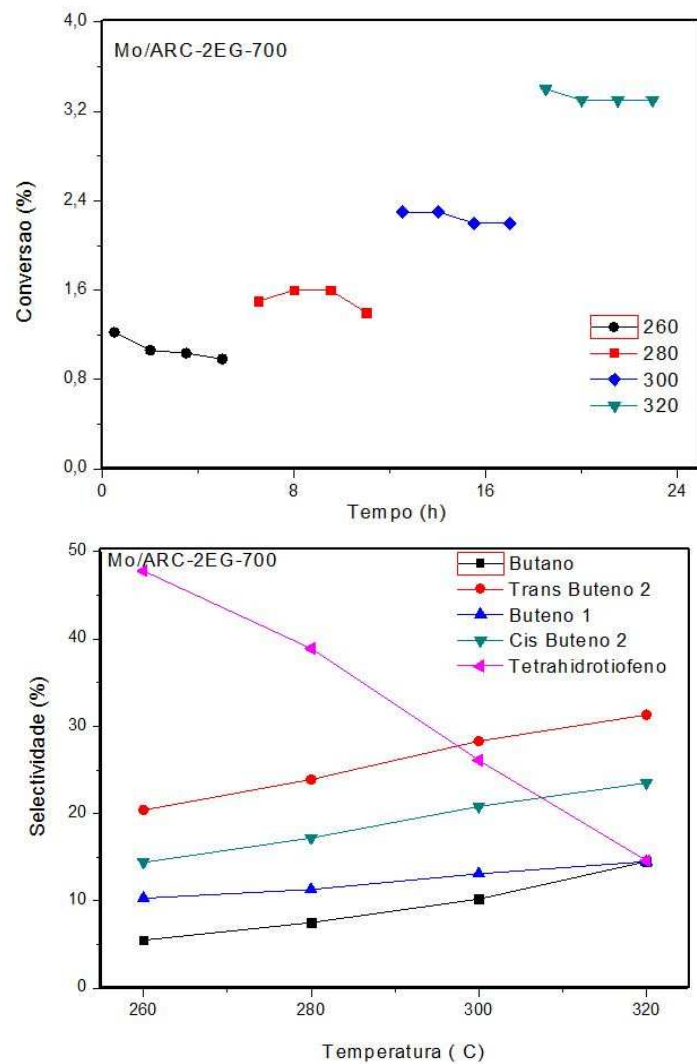


Figura 47 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-2EG-700

6.5.4 Mo/ARC-3EG-700

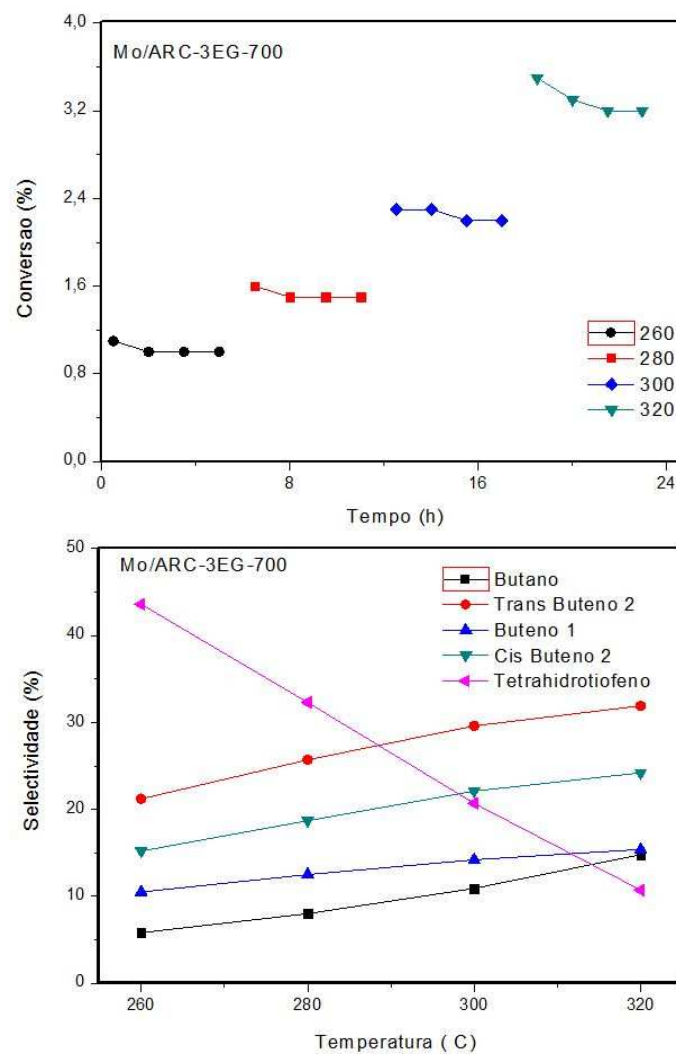


Figura 48 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-3EG-700

6.5.5 Mo/ARC-4EG-700

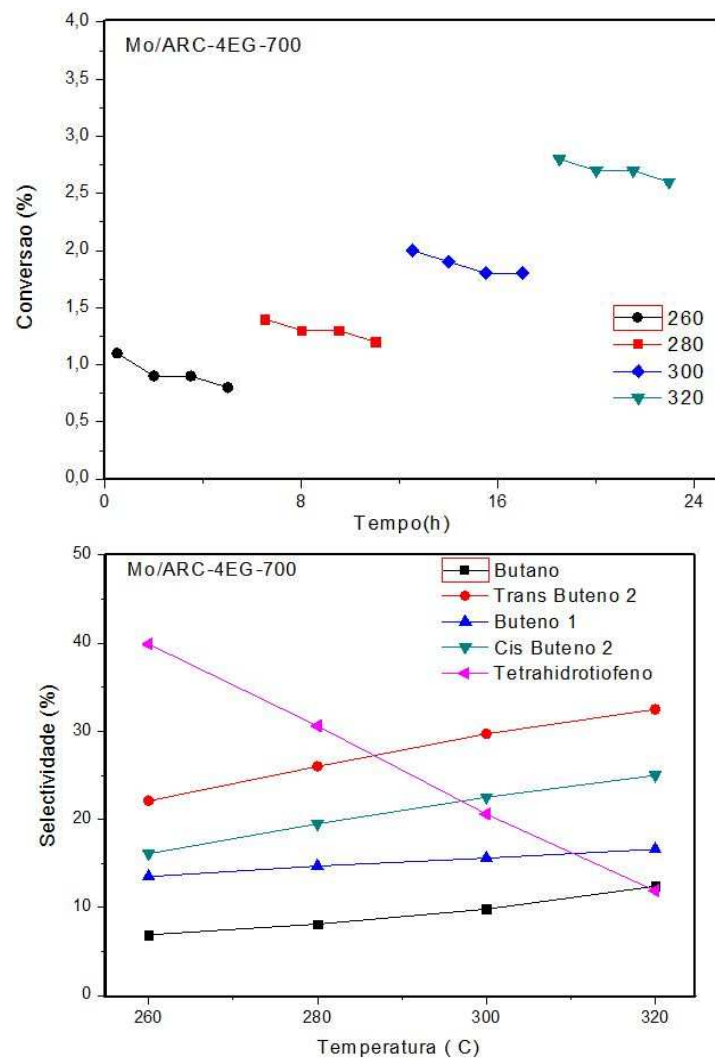


Figura 49 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-4EG-700

6.5.6 Mo/ARC-5EG-700

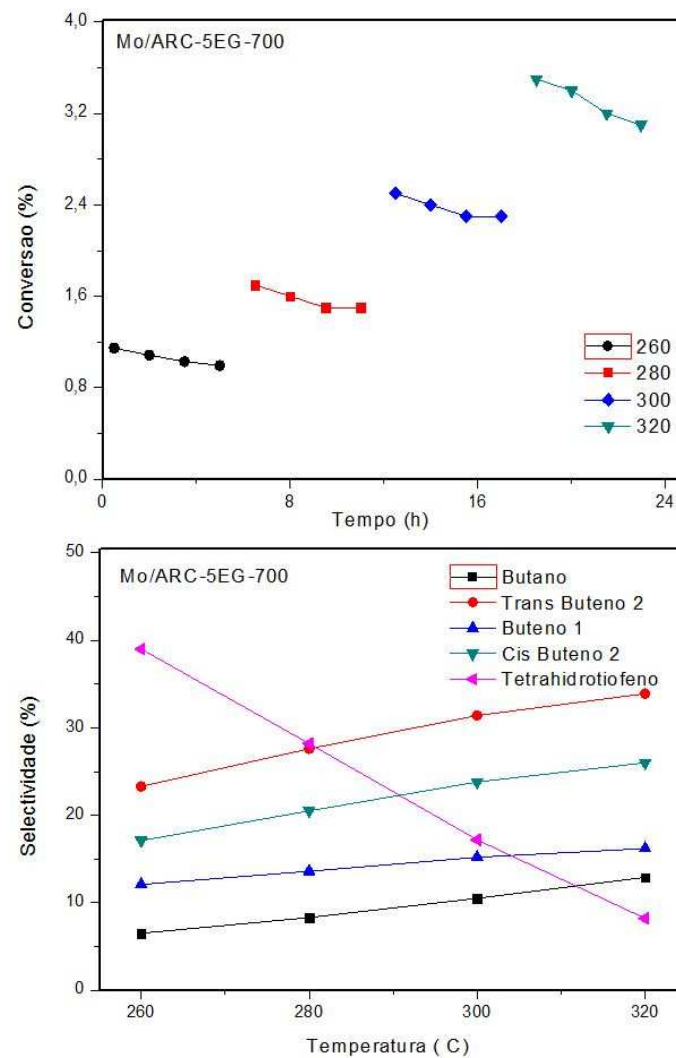


Figura 50 Estudo da conversão e seletividade do catalisador Mo/ARC-5EG-700

